

1917.

No. 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 53. Heft 15.

DER GANZEN REIHE 868. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
(Ausgegeben am 24. Januar 1918.)



Inhalt.

	Seite
1. A. Sommerfeld. Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und die Konstitution von H_2 , O_2 und N_2	497
2. Irene Parankiewicz. Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität. (Erörtert an Ölkügelchen)	551
3. L. Vegard. Antwort an Herrn J. Stark	569
4. Th. Wereide. Das Magneton als Funktion der Planck'schen Konstante	574

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



vo

Di
Bi
Bi
sio

sio
rin
zip
Bi

per
—
pir
em
0be

Br
ke
Ga
fre
ist

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 53.

**1. Die Drudesche Dispersionstheorie
vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und
die Konstitution von H_2 , O_2 und N_2 ;
von A. Sommerfeld.**

Inhaltsübersicht:

Einleitung. Allgemeine Gesichtspunkte und Ergebnisse.

Kap. I. Die Dispersion in einem Gase Bohrscher Molekeln.

§ 1. Erinnerung an die Drudesche Dispersionstheorie. — § 2. Die Dispersionsformel für einen Elektronenring. — § 3. Annahme isotroper Bindungen. Vergleich mit Drude. — § 4. Näherungen bei anisotroper Bindung. — § 5. Auflösung des Widerspruches zwischen dem Dispersionswert und dem Kathodenstrahlwert von e/m .

Kap. II. Die magnetische Drehung der Polarisationssebene
durch Bohrsche Molekeln.

§ 6. Erinnerung an die Drudesche Theorie der Rotationsdispersion. — § 7. Die Formel der magnetischen Drehung für einen Elektronenring. — § 8. Anderer Quantenansatz für das magnetische Feld. Prinzipielles über Quantelung im Magnetfelde. — § 9. Annahme isotroper Bindungen. — § 10. Paramagnetische Einstellung im Magnetfelde.

Kap. III. Konstitution von H_2 , O_2 und N_2 .

§ 11. Allgemeines über die benutzten Molekelmodelle. — § 12. Dispersion und Refraktion von H_2 , O_2 und N_2 . Der empirische Wert von ω . — § 13. Magnetische Drehung in H_2 , O_2 und N_2 . Bestätigung des empirischen Wertes von ω . — § 14. Vermutung über das Verhältnis des empirischen und quantentheoretischen Wertes von ω . — § 15. Anhang über die mutmaßliche Konstitution von He.

Einleitung. Allgemeine Gesichtspunkte und Ergebnisse.

Die Drudesche Dispersionstheorie stellt bekanntlich das Brechungsvermögen (die „Refraktion“) und seine Abhängigkeit von der Wellenlänge (die „Dispersion“) der vollkommenen Gase gut dar durch eine Formel, welche nur eine Eigenfrequenz im Ultravioletten enthält. Von besonderem Interesse ist dabei die von Drude aufgestellte, von Natanson¹⁾ weiter

1) L. Natanson, Krakauer Akademie 1907. p. 316.

verfolgte Valenzregel: *Die Anzahl der schwingungsfähigen Elektronen (Dispersionselektronen) in der Molekel ist für eine Reihe vollkommener Gase der Valenz (Wasserstoffvalenz) proportional.* Indessen stimmt der Proportionalitätsfaktor, der von e/m abhängt, nicht gut mit dem Kathodenstrahlwerte oder dem aus dem Zeemaneffekt folgenden Werte von e/m . Berechnet man nämlich e/m umgekehrt aus dem erfahrungsmäßigen Werte jenes Dispersionsfaktors, so ergibt sich im Durchschnitt ein Wert von e/m , der um 25 Proz. kleiner ist als der Kathodenstrahlwert. (Näheres in § 1.)

Diesen scheinbaren Unterschied zwischen dem „*Dispersionswerte*“ und dem „*Kathodenstrahlwerte*“ von e/m aufzuklären, ist das eine Ziel von Kapitel I. Das andere besteht darin, aus der Valenzregel Schlüsse zu ziehen über den Aufbau der Molekeln aus Elektronen. Nachdem es nämlich Debye.¹⁾ gelungen ist, die Dispersionsbeobachtungen am Wasserstoff aus dem Bohrschen Modell der Wasserstoffmolekel abzuleiten, habe ich in der Elster und Geitel-Festschrift die Dispersionsformel für eine allgemeinere Bohrsche Molekel berechnet, welche aus einem Ringe von beliebig vielen (μ) Elektronen besteht und aus positiven Kernen, die auf der Achse des Ringes angeordnet sind. Vergleicht man diese Dispersionsformel, in welche natürlich die Zahl μ eingeht, mit der erfahrungsmäßigen Dispersion, so erkennt man, daß die Zahl μ die Stelle der Valenz vertritt (§ 2). Man kommt also zu der (auch sonst vermuteten) elektronentheoretischen Bedeutung der Valenz: *Die Valenzsumme einer Molekel ist gleich der Anzahl ihrer äußeren, lose gebundenen Elektronen.* (Außer diesen äußeren haben wir bekanntlich noch innere, nahe an den Kernen gelegene und daher enge gebundene Elektronen anzunehmen, die aber zur Dispersion direkt nicht merklich beitragen.) Natürlich beschränkt sich unsere elektronentheoretische Deutung der Valenzsumme auf diejenigen Molekeln, auf welche die Drudesche Valenzregel Anwendung findet.

Von unserer allgemeinen Dispersionsformel kommen wir nun zur Drudeschen, wenn wir annehmen, daß die Elektronen unseres äußeren Ringes nach den verschiedenen Richtungen (senkrecht zur Ebene und in der Ebene des Ringes)

1) P. Debye, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1914. p. 1.

gleich stark, also „isotrop“ gebunden wären (§ 3), wie dies ja der von Lorentz und Drude zugrunde gelegten Vorstellung der quasielastischen Kraft entspricht. In Wirklichkeit sind in einem Bohrschen Modell die Bindungen durchaus verschieden, die Elektronen also „anisotrop“ gelagert (§ 4). Dementsprechend zerlegt sich auch die von Drude vorausgesetzte einheitliche Eigenfrequenz in mehrere Frequenzen, je nach der Orientierung der verschiedenen möglichen Eigenschwingungen des Elektrons gegen die Ebene des Ringes. Mit Rücksicht auf diese Anisotropie der Bindungen tritt nun zu der Drudeschen Dispersionsformel ein Zahlenfaktor hinzu, welcher, im Durchschnitt für verschiedene μ genommen, gerade von solcher Größe ist, daß er die Dispersionsmessungen mit dem richtigen Werte von e/m , dem Kathodenstrahlwerte, verträglich macht (§ 5). *Es ist also nur nötig, die ersichtlich unzulängliche und provisorische Vorstellung der quasielastischen Kraft auf Grund des Bohrschen Modelles und der anisotropen Bindung seiner Elektronen zu vervollkommen, um zugleich auch die Dispersionstheorie in der angegebenen Richtung zu korrigieren.*

Das Bohrsche Modell ist auf zwei Fundamenten aufgebaut, einem *quantentheoretischen* und einem *mechanisch-elektrischen*. In dem Ausdruck für die eigentliche Dispersion, d. h. die verhältnismäßige Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Wellenlänge, heben sich die quantentheoretischen Daten des Modelles in erster Näherung heraus; dementsprechend kommt das Resultat von Kapitel I auf eine *Bestätigung der gewöhnlichen Mechanik und Elektrodynamik für das Innere der Molekel heraus*. Dagegen hängt der Ausdruck für die Refraktion, d. h. für das Brechungsvermögen selbst, wesentlich von den quantentheoretischen Annahmen ab; die Refraktionsbeobachtungen geben also auch Aufschluß über die in den Molekeln herrschenden Quantenbeziehungen. In dieser Hinsicht liefert Kapitel III (§ 12) ein überraschendes Ergebnis. Während nämlich die Refraktion von Wasserstoff die einfache, von Bohr benutzte quantentheoretische Annahme bestätigt, müssen wir die Beobachtungen an Stickstoff und Sauerstoff so deuten, daß *diese Annahme nicht allgemein zu Recht besteht*.

Es gibt noch einen zweiten unabhängigen Weg (Kapitel II), der zur Konstitution der Molekeln führen kann und ebenfalls

schon von Drude besprochen ist: *die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge*. Ohne irgend eine neue Annahme einzuführen, läßt sich, wie bekannt, diese Erscheinung an die gewöhnliche Dispersionstheorie anschließen. Drude tut dies, indem er quasi-elastisch, also isotrop gebundene Elektronen voraussetzt (§ 6). Wir entwickeln die entsprechenden Formeln für einen Bohrschen, also anisotrop gebundenen Elektronenring (§§ 7 und 8). Dabei haben wir einen Vorgänger in Hr. P. Scherrer¹⁾, in dessen Endformel aber wegen inkonsequenter Vernachlässigungen bei der Störungsrechnung ein Glied fehlt, wodurch die magnetische Drehung merklich zu klein ausfällt; der Gedankengang und die prinzipiellen Überlegungen sind jedoch in Ordnung. Im Grenzfalle gleicher, also isotroper Bindungen gehen unsere Formeln in die Drudeschen über (§ 9).

Vergleicht man die Drehung im Magnetfelde mit dem gewöhnlichen Brechungsvermögen desselben Gases, so kann man die Konstanten beider Erscheinungen so kombinieren, daß die Geschwindigkeit des Elektronenumlaufes herausfällt. Diese Kombination der Konstanten wird also von dem quantentheoretischen Einschlag des Modelles frei und hängt nur mehr von den mechanisch-elektrischen Grundlagen des Modelles ab. Indem man den theoretischen und empirischen Wert dieser Kombination in Übereinstimmung findet, *bestätigt man abermals die Gültigkeit der Mechanik und Elektrodynamik im Bohrmodelle* und überzeugt sich gleichzeitig, daß *dieselbe Umlaufgeschwindigkeit, die zur Darstellung des gewöhnlichen Brechungsvermögens erforderlich war, auch den Tatsachen der magnetischen Drehung entspricht*. Letzteres gilt nicht nur für Wasserstoff, sondern auch für Sauerstoff und Stickstoff; es war das eigentliche Ziel bei unserer Behandlung der magnetischen Drehung, die von der Bohrschen Annahme abweichenden Umlaufgeschwindigkeiten gerade bei den beiden letzteren Gasen auf einem neuen Wege zu prüfen, was zahlenmäßig in Kapitel III § 13 geschieht.

Die Behandlung der magnetischen Drehung führt zugleich zu einigen Schlüssen prinzipieller Art. Der eine betrifft die Einbeziehung des Magnetfeldes in den Quantenansatz.

1) P. Scherrer, Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs. Diss. Göttingen 1916. Berichtigung hierzu: Gött. Nachr. 1917.

Es werden in dieser Hinsicht zwei verschiedene Möglichkeiten erörtert. Bei dem einen Verfahren (§ 7), das auch Hr. Scherrer anwendet, denkt man sich den ursprünglichen feldfreien Zustand der Molekel durch eine Quantenbedingung für das Impulsmoment bestimmt und läßt das Magnetfeld nach den gewöhnlichen Gesetzen der Mechanik und Elektrodynamik jenen Zustand allmählich abändern. Dadurch wird die Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen vergrößert, der Bahnradius bleibt erhalten. Der Endzustand der Molekel genügt dann (scheinbar) den Anforderungen der Quantentheorie nicht mehr; *jedenfalls erfüllt er nicht formal dieselbe Quantenbedingung wie der Anfangszustand*. Auf dem anderen Wege (§ 8) denken wir uns das Impulsmoment der feldfreien und der vom Felde veränderten Molekel durch denselben Quantenansatz festgelegt. In diesem Falle wird der Bahnradius durch das Magnetfeld verkleinert, die Umlaufgeschwindigkeit vergrößert. Während der Entstehung des Magnetfeldes, d. h. während des Überganges der Molekel aus ihrem Anfangszustande in ihren Endzustand, *ist dann die Gültigkeit der Mechanik und Elektrodynamik außer Kraft gesetzt*.

Die Erfahrung entscheidet eindeutig für den ersten Weg. Aber auch die genauere theoretische Betrachtung kann nur diesen ersten Weg gelten lassen. Wir weisen dies nach, indem wir uns teils auf die *Ehrenfestsche Adiabatenhypothese* berufen, die umgekehrt an unserem Beispiel eine schöne Bestätigung findet, teils indem wir uns auf den *Begriff der kanonischen Variablen* stützen. Zu dem Umlaufwinkel $q = \varphi$ gehört nämlich als kanonisch zugeordnete Größe p im Magnetfelde nicht das Impulsmoment im elementaren Sinne, sondern ein durch das Magnetfeld abgeändertes Impulsmoment. Dieses letztere kanonische p , nicht das elementare Impulsmoment, ist durch die Quantenbedingung festgelegt oder, wie Ehrenfest sagt, adiabatisch-invariant. Auf diese Weise ergibt sich das Resultat unseres ersten Weges. Es wird also bei Befolgung dieses ersten Weges die Quantentheorie für den Endzustand der Molekel keineswegs aufgehoben. Nur die formale Quantenbedingung für das elementare Impulsmoment wird verletzt; *dagegen gilt auch im Endzustande der Molekel für die sinn-gemäße kanonische Verallgemeinerung des Impulsmomentes dieselbe Quantenbedingung wie für das Impulsmoment im feldfreien*

Zustände. Der Fehler unseres zweiten Weges besteht dementsprechend darin, daß das *elementare Impulsmoment* an Stelle der *kanonischen Größe* p dem Quantenansatz unterworfen wird.

Man gewinnt von hier aus den erfreulichen Ausblick, daß der Widerspruch zwischen Mechanik und Quantentheorie kein so schroffer ist, als es bisher den Anschein hatte: bei richtiger Anwendung der Quantentheorie (erster Weg) bleiben die mechanischen Grundsätze für den Übergang der Molekel aus dem Anfangs- in den Endzustand erhalten. Sie werden außer Kraft gesetzt (zweiter Weg) nur dann, wenn man die Quantentheorie falsch handhabt. Die Ehrenfestsche Adiabatenhypothese zeigt die Linie an, auf der sich Mechanik und Quantentheorie zusammenfinden können.

Auf dieser Linie löst sich auch ein methodischer Widerspruch, der bisher die Quantentheorie der Atome einerseits, die der Molekeln andererseits zu entstellen schien. Bei den Elektronenbahnen im Atom (Spektraltheorie) sagt man: *die Bahnen sind quantenmäßig bestimmt und strahlen nicht.* Bei den Elektronenbewegungen in der Molekel (Dispersionstheorie) dagegen verlangt man: *Nur die natürlichen Bahnen der Elektronen sind quantenmäßig bestimmt und strahlen nicht; die durch die Lichtwelle abgeänderten Bahnen dagegen richten sich nach den Gesetzen der Mechanik und geben Ausstrahlung* (da sie anderenfalls auch keinen Brechungsindex geben würden). Liegt in dieser verschiedenartigen Behandlung von Atom und Molekel ein Widerspruch? Wir behaupten: Nein!

Zunächst ist zu betonen, daß die Lichtschwingung ein *unendlich langsamer Vorgang* ist, gemessen an der Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen. Die Veränderungen, die solche Vorgänge an den Bahnelementen der umlaufenden Elektronen bewirken, fallen unter den Begriff der adiabatisch reversiblen Zustandsänderungen. Die Adiabatenhypothese versichert uns, daß solche Zustandsänderungen, nach den Regeln der Mechanik berechnet, aus gequantelten Bahnen wieder richtig gequantelte Bahnen entstehen lassen. Wenn wir also in der Dispersionstheorie die Bahnänderungen durch die Lichtwelle mechanisch berechnen, setzen wir uns nicht in Widerspruch mit der Quantentheorie.

Die Sache liegt ganz ebenso wie im Falle des homogenen Magnetfeldes. Dort rechneten wir (auf dem ersten Wege)

die Einwirkung des Magnetfeldes nach den Gesetzen der Mechanik aus und überzeugten uns — im Vertrauen auf die Adiabatenhypothese oder nach den Regeln der kanonischen Zustandsvariablen —, daß auf diese Weise ein Endzustand der Molekel entsteht, welcher derselben (sinngemäß abgeänderten) Quantenbedingung genügt wie der Anfangszustand. Wir können dasselbe auch bei der Einwirkung des elektrischen Feldes der Lichtwelle nachweisen.

Auch dieses ist für die Abmessungen der Molekel ein homogenes Feld; seine Intensität wird als kleine Größe erster Ordnung angesehen. Betrachten wir nun das Impulsmoment des Umlaufes an einem Elektronenring. Die Einzelkräfte, die das homogene elektrische Feld auf die einzelnen Ringelektronen ausübt, haben eine Resultierende durch den Schwerpunkt des deformierten Ringes. Dieser Schwerpunkt fällt mit dem Mittelpunkt des undeformierten Ringes bis auf Größen erster Ordnung zusammen. Das Moment der Resultierenden wird also eine Größe zweiter Ordnung. Daher bleibt das Impulsmoment des ganzen Elektronenringes unter dem Einfluß des elektrischen Feldes konstant, während natürlich dasjenige des einzelnen Elektrons je nach seiner Lage im Ringe abgeändert wird.

Wir brauchen für diese Betrachtung nicht einmal einen Ring von Elektronen vorauszusetzen. Sie gilt auch für das einzelne Elektron, im Zeitmittel, wegen der schnellen Umlaufgeschwindigkeit desselben. Auch die Wirkung des elektrischen Feldes auf das einzelne Elektron kann als Wirkung auf einen Ring kontinuierlich verteilter Ladung, den Bahnring des Elektrons, berechnet werden. Übrigens brauchen wir uns vom Standpunkt der Adiabaten-Hypothese um die richtige Quantenbedingung für das abgeänderte Impulsmoment nicht zu sorgen, sondern können sie der Mechanik überlassen.

Nun fällt aber auch die andere der oben vermerkten Schwierigkeiten wenigstens teilweise fort, diejenige betreffend die *Ausstrahlung von Atom und Molekel*. Wir müssen uns nur vor Augen halten, daß die erzwungenen Schwingungen der Elektronen beim Dispersionsvorgang aus aneinander gereihten statischen Bahnen mit wenig veränderten (um nicht zu sagen kontinuierlich veränderten) Parametern bestehen. Wie bei einer idealen Dampfmaschine jeder Hin- und Hergang des Kolbens als eine Folge von thermischen Gleichgewichten aufgefaßt

werden muß, so auch das Mitschwingen unserer Molekel im Lichte. Ein einmaliger Wechsel des elektrischen Feldes entspricht dem Hin- und Hergange des Kolbens, der jeweilige statische Bewegungszustand des Elektronenringes dem jeweiligen thermischen Zustande des Dampfes. Das Mitschwingen der Elektronen mit der äußeren Kraft ist aufzufassen als eine langsame Änderung der Bahnelemente des Elektronenumlaufes.

Was ergibt nun diese Auffassung für die Ausstrahlung? Die statische Bahn strahlt nicht, weder die feldfreie noch die durch das elektrische Feld der Lichtwelle abgeänderte. Aber der Übergang aus einer in eine andere statische Bahn strahlt. Es macht dabei nichts aus, ob dieser Übergang zwischen nahe benachbarten Bahnen stattfindet, wie in unserem Falle, oder zwischen diskontinuierlich verschiedenen, wie bei der Entstehung der Spektren. Man sieht: *die Gegensätzlichkeit in der Behandlung der Ausstrahlung bei Atom und Molekül löst sich auf.*

Ein Unterschied bleibt allerdings bestehen: beim Atom wird durch die verfügbare Energiedifferenz die Frequenz der Ausstrahlung bestimmt; bei der Molekel ist die Frequenz bereits durch die auffallende Lichtwelle gegeben. Ferner: beim Atom soll Ausstrahlung nur beim Übergange von höherer zu niedriger Energie stattfinden, bei der Molekel soll jeder mit Beschleunigung verbundene Übergang (auch ein Übergang von zunehmender Energie) strahlen, damit im Sinne unserer Dispersionsrechnungen Ausstrahlung und Brechungsindex nach den klassischen Regeln durch das wechselnde elektrische Moment der Molekel berechnet werden können. Man wird, um die Bedürfnisse der Dispersion zu decken, am einfachsten die Adiabatenhypothese in dem folgenden erweiterten Sinne anwenden: bei den unendlich langsamen (reversiblen) Vorgängen hat man nicht nur die Bahn nach den Regeln der Mechanik zu rechnen, sondern auch die Ausstrahlung. Wie dieses erweiterte Postulat mit dem Bohrschen Energieansatz zu vereinbaren ist, müßte eine genauere Untersuchung im Sinne der Einsteinschen Nadelstrahlung¹⁾ zeigen.

Die letzte Betrachtung weist auf gewisse Grenzen hin, die unserer Dispersionsbehandlung gesteckt sind. Die Schwingungsdauer des Lichtes muß groß sein gegen die Umlaufzeit der Elektronen, damit die durch das Licht bewirkten Zustands-

1) A. Einstein, D. Physik. Ges. 18. p. 318. 1916.

änderungen als reversibel behandelt werden dürfen. Bei Resonanzfällen in der Nähe der ultravioletten Absorptionsstreifen ist das nicht mehr der Fall. Hier haben wir also kein Recht, das Mitschwingen mechanisch zu rechnen. Wir können nicht mehr unterscheiden zwischen dem quantentheoretisch zu bestimmenden Bewegungszustand und der sich überlagernden, mechanisch zu berechnenden Änderung desselben. Vielmehr werden alsdann Umlaufs- und Schwingungsbewegung zusammen durch die Quantentheorie irgendwie bestimmt sein müssen.

Auch zur Auffassung des *Paramagnetismus* liefert unsere Behandlung der magnetischen Drehung einen prinzipiellen Beitrag. Während nämlich bei den übrigen von uns betrachteten Gasen alle Orientierungen der Molekel im Raume als gleich wahrscheinlich gelten dürfen, können wir beim Sauerstoff eine Einstellung der Molekelachse im Magnetfelde vermuten, wodurch die Mittelbildung über das elektrische Moment der Molekel merklich beeinflusst wird.

Die betreffende Rechnung wird im letzten Paragraphen von Kapitel II durchgeführt, unter Zugrundelegung der von Curie gefundenen Suszeptibilität von O_2 . Dabei ergibt sich eine völlig unzulässige Größe des Einstellungseffektes: die paramagnetische Korrektur der magnetischen Drehung würde den Betrag der ohne Einstellung berechneten Drehung um eine Zehnerpotenz übertreffen. Man muß daraus schließen, daß *die paramagnetische Einstellung nicht die Molekelachse, sondern die Achsen der Kerne* (die Normalen zur Bahn der Kernelektronen), *nicht die ganze Molekel, sondern nur die Atome in der Molekel betrifft*. Die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bleibt mit dieser Vorstellung vereinbar. Auch das Wiedemannsche Gesetz, nach dem der Paramagnetismus eine additive Atomeigenschaft ist, spricht für diese Vorstellung.

Im Eingange von Kapitel III zählen wir die Bedenken auf, die sich gegen das Modell der Wasserstoffmolekel und ebenso gegen das der Sauerstoff- und Stickstoffmolekel erheben (§ 11). Trotzdem sprechen die Übereinstimmungen im Gebiete der Dispersion (§ 12) und magnetischen Drehung (§ 13) eine beredte Sprache zugunsten dieser Modelle. Die genauere Betrachtung der tatsächlichen Umlaufgeschwindigkeiten bei Sauerstoff und Stickstoff, wie sie sich aus Brechung

und magnetischer Drehung ergeben, führt auf eine empirische Quantenregel, die auch den Fall der Wasserstoffmolekel mit umfaßt (§ 14). Anhangsweise wird auf die mutmaßliche und ungefähre Konstitution von Helium aus seiner Dispersion geschlossen (§ 15).

Ich habe in dieser ganzen Abhandlung darauf verzichtet, die benutzten Formeln mathematisch abzuleiten. Es sei vielmehr, was die gewöhnliche Dispersion betrifft, auf meinen Beitrag zur Elster und Geitel-Festschrift, was die magnetische Drehung betrifft, auf eine demnächst erscheinende Dissertation von F. Pauer verwiesen. In einer späteren Annalenarbeit beabsichtige ich, meine Darstellung aus der Elster und Geitel-Festschrift zu vereinfachen und zugleich wesentlich zu erweitern.

Kap. I. Die Dispersion in einem Gase Bohrscher Molekeln.

§ 1. Erinnerung an die Drudesche Dispersionstheorie.

Bedeutet s die Frequenz des auffallenden Lichtes ($= 2\pi c/\lambda$), s_0 die ultraviolette Eigenfrequenz der Elektronen eines Gases, \mathfrak{N} die Anzahl der Dispersionselektronen pro Kubikzentimeter, so ergibt sich nach Drude¹⁾ für den Brechungsindex n bei Vorhandensein nur einer Eigenfrequenz und bei hinreichend starker Verdünnung (n wenig von 1 verschieden) unter Vernachlässigung der Dämpfung:

$$(1) \quad n^2 - 1 = \frac{4\pi \mathfrak{N} e^2 / m}{s_0^2 - s^2} = \frac{4\pi \mathfrak{N} e^2}{m s_0^2} \left(1 + \frac{s^2}{s_0^2} + \dots \right).$$

Vergleichen wir dies mit der empirischen Dispersionsformel von Cauchy

$$n - 1 = A \left(1 + \frac{B}{\lambda^2} \right),$$

für die wir auch schreiben können

$$(2) \quad n^2 - 1 = 2A \left(1 + \frac{Bs^2}{(2\pi c)^2} \right),$$

so ergibt sich

$$A = \frac{2\pi \mathfrak{N} e^2}{m s_0^2}, \quad B = \frac{(2\pi c)^2}{s_0^2},$$

also B/A von s_0 unabhängig:

$$(3) \quad \frac{B}{A} = \frac{2\pi c^2 m}{\mathfrak{N} e^2}.$$

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. p. 372, Gl. (19) [mit den vorangehenden Erklärungen in den Gl. (17), (15'), (12)].

Drude fand nun, daß B/A bei den einfacheren, ungefärbten, vollkommenen Gasen der Valenz v umgekehrt proportional, also $v B/A$ eine universelle Größe ist, und deutete diesen Befund dahin, daß die Anzahl der Dispersionselektronen pro Molekel gleich der Valenz v sei; also $\mathfrak{N} = Nv$ und

$$(4) \quad v \frac{B}{A} = \frac{2\pi e^2 m}{N e^2},$$

wo N die Anzahl der Molekeln pro Kubikzentimeter (Loschmidtsche Zahl) ist.

Als empirischer Durchschnittswert dieser universellen Größe $v B/A$ ergibt sich nach einer Zusammenstellung bei Loria¹⁾

$$(5) \quad \left(v \frac{B}{A} \right)_{\text{emp.}} = 10,9 \cdot 10^{-7}.$$

Der Durchschnitt ist genommen über die Gase H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , CO , für welche v beziehungsweise gleich 2, 4, 6, 8, 8, 6, 4 gesetzt wird. Der Drudesche theoretische Wert (4) dagegen, mit dem elektrostatisch gemessenen Kathodenstrahlwerte $e/m = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c$ und dem aus dem elektrochemischen Äquivalent folgenden elektrostatischen Werte $Ne = 1,29 \cdot 10^{10}$ berechnet, ist

$$(6) \quad \left(v \frac{B}{A} \right)_{\text{theor.}} = \frac{2\pi e}{1,29 \cdot 10^{10} \cdot 1,77 \cdot 10^7} = 8,3 \cdot 10^{-7}.$$

Während also die Größenordnung stimmt, weicht der Zahlenwert merklich von dem empirischen ab.

Drude hielt an der Richtigkeit der Gl. (4) fest und schob die Schuld für die Unstimmigkeit auf den Wert von e/m , der bei den Dispersionselektronen eventuell anders sein sollte wie bei den Kathodenstrahlelektronen. Als dispersionstheoretischer Durchschnittswert von e/m ergibt sich so durch Gleichsetzen von (4) und (5)

$$\frac{e}{m} = \frac{2\pi e^2}{1,29 \cdot 10^{10} \cdot 10,9 \cdot 10^{-7}} = 1,34 \cdot 10^7 c.$$

Wir werden umgekehrt die Schuld auf die Formel (4) schieben und, indem wir diese verbessern, mit dem richtigen Kathodenstrahlwerte von $e/m = 1,77 \cdot 10^7 c$ zu dem empirischen Werte (5) gelangen.

1) St. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen, p. 82, Sammlung Vieweg, Braunschweig 1914. Bei Loria ist angegeben $vA = 16,3 \cdot 10^{-7}$, wo A mit Rücksicht auf die Lorentz-Lorenzsche Formel eingeführt ist und die Bedeutung $\frac{1}{3} B/A$ hat.

§ 2. Die Dispersionsformel für einen Elektronenring.

Wir legen folgendes Modell zugrunde: μ Elektronen kreisen auf einem Ringe vom Radius a mit der Winkelgeschwindigkeit ω . Den Zentrifugalkräften und den Coulombschen Abstoßungen im Ringe wird das Gleichgewicht gehalten durch zwei Kerne im Abstände $a/\sqrt{3}$ von der Ebene des Ringes, deren jeder die Ladung $+\mu e/2$ trägt und an denen die Coulombschen Anziehungen und Abstoßungen ebenfalls im Gleichgewicht stehen.

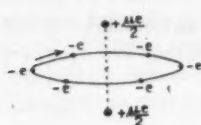


Fig. 1.

Wir verteilen N solcher Modelle regellos in der Volumeinheit und lassen auf das so entstehende Gas eine Lichtwelle von der Frequenz s auffallen. Die durch letztere erzwungenen Elektronenschwingungen berechnen wir nach den Regeln der klassischen Mechanik und

Elektrodynamik, bilden das periodisch wechselnde elektrische Moment der Volumeinheit und gehen von diesem zu dem Brechungsindex n über. Die Dispersionsformel lautet dann nach der Elster und Geitel-Festschrift [Gl. (50)]

$$(7) \quad n^2 - 1 = -\frac{4\pi}{3} \frac{N\mu e^2}{m\omega^2} \left\{ f\left(\frac{s}{\omega}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega}\right) + \varphi\left(\frac{s}{\omega}\right) \right\}$$

mit den Abkürzungen [ebenda Gl. (51) und (49a)]

$$(8) \quad \begin{cases} f(x) = \frac{(x-2)^2 - \frac{\rho}{2}(\sigma - \tau - \sigma')}{(x-1)^4 + c_1(x-1)^3 + c_2(x-1)^2 + c_3}, & \varphi(x) = \frac{1}{x^3 - \rho\sigma'} \\ c_1 = -2 - \frac{\rho}{2}(\sigma - \tau - 2\sigma'), & c_2 = -\rho(\sigma - \tau), \\ c_3 = -\frac{\rho}{2}(2\sigma - \tau) - \left(\frac{\rho}{4}\right)^2[\sigma^2 + 4\sigma'(2\sigma - \tau)]. \end{cases}$$

Die unbenannten Größen ρ , σ , τ , σ' , welche das Molekül in dispersionstheoretischer Hinsicht festlegen, haben folgende Bedeutung [Elster und Geitel-Festschrift Gl. (45), (43), (48a)]:

$$(9) \quad \rho = \frac{e^2}{m a^3 \omega^2}, \quad \sigma = \sum_1^{\mu-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{\mu}}, \quad \tau = \sum_1^{\mu-1} \sin \frac{\pi k}{\mu} = \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2\mu}.$$

In dem vorstehend abgebildeten Falle von zwei auf der Achse symmetrisch gelegenen Kernen ist ferner [Elster und Geitel-Festschrift Gl. (44a) und (56)]

$$(10) \quad \sigma' = 3\sqrt{3} \frac{\mu}{32}, \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{4} \left(3\sqrt{3} \frac{\mu}{2} - \sigma \right).$$

Dieser Wert von ϱ folgt aus der Forderung, daß bei der stationären Bewegung die radialen Kräfte an den Elektronen im Gleichgewichte stehen müssen, ebenso wie der Wert $a/\sqrt{3}$ für den Abstand der Kerne von dem Ringe aus der Bedingung für das axiale Gleichgewicht der Kräfte an den Kernen folgt. Die Größen $1/\varrho$ und $a/4$ kommen bereits in der Bohrschen Theorie unter der Bezeichnung F und s vor.

Da die Klammer in (7) rational von der Größe $\xi = (s/\omega)^2$ abhängt, die im ganzen sichtbaren Spektrum nur kleine Beträge erreicht, entwickeln wir nach ihr und schreiben

$$(11) \quad G(\xi) = f\left(\frac{s}{\omega}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega}\right) + \varphi\left(\frac{s}{\omega}\right) = G_0 + \xi G_0' + \dots$$

Durch Vergleich von (7) und (2) ergeben sich die Konstanten der Cauchyschen Dispersionsformel für unsere Molekel

$$(12) \quad A = -\frac{2\pi}{3} \frac{N\mu e^2}{m\omega^2} G_0, \quad B = \frac{(2\pi e)^2}{\omega^2} \frac{G_0'}{G_0},$$

also

$$\frac{B}{A} = -\frac{6\pi e^2 m}{N\mu e^2} \frac{G_0'}{G_0^2}$$

und

$$(12a) \quad \mu \frac{B}{A} = \frac{2\pi e^2 m}{N e^2} \Phi$$

mit der Abkürzung

$$(12b) \quad \Phi = -\frac{3 G_0'}{G_0^2}.$$

Die rechte Seite der Gleichung (12a) unterscheidet sich von der rechten Seite von (4) nur durch den Faktor Φ , welcher also den Einfluß des genaueren Molekelaufbaues wiedergibt. Wenn wir zeigen können, daß dieser Faktor näherungsweise von μ unabhängig ist, so ist dadurch die Drudesche Valenzregel vom Standpunkte der Bohrschen Theorie erklärt; zugleich ist für den Elektronenaufbau der Molekeln der wichtige, wenn auch fraglos im einzelnen einzuschränkende Gesichtspunkt gewonnen: $\mu = v$. *Der äußere Ring einer Bohrschen Molekel besteht aus so vielen Elektronen, als die Valenzsumme v angibt.*

§ 3. Annahme isotroper Bindungen.

Indem wir die Nenner von f und φ gleich Null setzen, erhalten wir die Eigenfrequenzen unserer Molekel, sämtlich in Teilen der Winkelgeschwindigkeit ω ausgedrückt. Zwar sind wegen

der Zyklizität der Ringanordnung entsprechende Eigenschwingungen der verschiedenen Elektronen einander gleich; aber für das einzelne Elektron ist die axiale, die radiale und azimutale Eigenschwingung verschieden. Die axiale Eigenfrequenz wird durch den Nenner von φ gegeben; der zu ihr gehörige Wert von ξ werde mit ξ_0 bezeichnet, wobei also $\xi_0 = \rho\sigma'$ ist. Entsprechend möge ξ_h für $h = 1, 2, 3, 4$ irgend eine radiale oder azimutale Eigenfrequenz bezeichnen. Indem wir uns G in Partialbrüche zerlegt denken, können wir schreiben

$$(13) \quad G = F + \varphi, \quad F(\xi) = f(+x) + f(-x) = \sum \frac{A_h}{\xi - \xi_h}, \quad \varphi(\xi) = \frac{1}{\xi - \xi_0}.$$

Die genauere Ausrechnung der Konstanten A_h (Residuum des Poles $\xi = \xi_h$) verlangt näheres Eingehen auf die Bauart von F . Ohne weiteres läßt sich nur zeigen, daß

$$(14) \quad \sum A_h = 2$$

ist. Man erhält nämlich nach bekannten funktionentheoretischen Sätzen die Summe der Residuen einer rationalen, im Unendlichen verschwindenden Funktion dadurch, daß man sie über einen hinreichend großen Kreis oder, allgemeiner, über eine im Unendlichen gelegene geschlossene Kurve in der komplexen Ebene integriert, also

$$\sum A_h = \frac{1}{2\pi i} \oint F d\xi.$$

Hier wird F nur für sehr große Werte von ξ gebraucht. Für die entsprechend großen Werte von x ist nach (8)

$$f(x) = f(-x) = \frac{1}{x^2}, \quad \text{also} \quad F = \frac{2}{x^2} = \frac{2}{\xi}$$

und

$$\oint F d\xi = 2 \oint \frac{d\xi}{\xi} = 4\pi i.$$

Unsere Behauptung (14) ist somit bewiesen.

Aus (13) berechnen wir noch die in (11) benutzten Koeffizienten

$$(15) \quad G_0 = - \sum \frac{A_h}{\xi_h} - \frac{1}{\xi_0}, \quad G'_0 = - \sum \frac{A_h}{\xi_h^2} - \frac{1}{\xi_0^2}.$$

Wir wollen nun die (durchaus unzutreffende) Annahme machen, als ob die ξ_h unter sich und mit ξ_0 gleich, die Bindungen des Elektrons also isotrop wären. Unter dieser Annahme würde sich aus (15) und (14) ergeben

$$G_0 = -\frac{\sum A_h + 1}{\xi_0} = -\frac{3}{\xi_0}, \quad G'_0 = -\frac{\sum A_h + 1}{\xi_0^2} = -\frac{3}{\xi_0^2},$$

also würde nach (12b) sein

$$(16) \quad \Phi = -\frac{3 G'_0}{G_0^2} = 1.$$

Damit würde unsere Gl. (12a) in die Drudesche Valenzregel (4) übergehen. Diese wäre in Strenge, und zwar mit dem Drudeschen Zahlenfaktor, richtig. *Die Drudesche Theorie charakterisiert sich hiernach von unserem Standpunkte aus als ein möglicher, aber unwirklicher Spezialfall, nämlich als der der Isotropie.*

§ 4. Näherungen bei anisotroper Bindung.

Wir ersetzen zunächst die in f und φ vorkommenden transzendenten Größen σ und τ durch ihre Näherungen für große Werte von μ . Aus (9) folgt direkt durch Potenzentwicklung

$$(17) \quad \tau = \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2\mu} = \frac{2\mu}{\pi} \left(1 - \frac{\pi^2}{12\mu^2} + \dots \right) = \frac{2\mu}{\pi},$$

da das Korrektionsglied schon für $\mu = 4$ nur 5 Proz. des ganzen Wertes beträgt. Sodann ersetzen wir in σ die Summe durch ein Integral:

$$\sigma = \frac{\mu}{\pi} \int_{\pi/\mu}^{\pi(1-1/\mu)} \frac{dx}{\sin x} = \frac{\mu}{\pi} \log \operatorname{tg} \frac{x}{2} \Big|_{\pi/\mu}^{\pi(1-1/\mu)} = \frac{2\mu}{\pi} \log \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2\mu} = \frac{2\mu}{\pi} \log \frac{2\mu}{\pi}.$$

Um die Genauigkeit dieser Näherung auch für mäßige Werte von μ zu übersehen, schreiben wir etwas allgemeiner

$$\sigma = \frac{2\mu}{\pi} (\log \mu + \alpha)$$

und bestimmen α dadurch, daß wir aus den genauen Werten von σ , die bei Bohr tabelliert¹⁾ sind, die Differenz zwischen $\pi\sigma/2\mu$ und $\log \mu$ berechnen. Diese Differenz beträgt zwischen $\mu = 4$ und $\mu = 8$ durchschnittlich 0,12, mit einem Fehler, der kleiner als 3 Proz. ist. Wir würden daher am besten $\alpha = 0,12$ wählen. Für die weitere Rechnung ist es indessen etwas bequemer, $\alpha = 0,08$ zu nehmen, wobei der verhältnis-

1) M. Bohr, Phil. Mag. Sept. 1913. p. 482.

mäßige Fehler in σ von $\mu = 4$ ab ebenfalls noch unterhalb 5 Proz. bleibt. Wir setzen also

$$(18) \quad \sigma = \frac{2\mu}{\pi}(L + 0,08), \quad L = \log \mu.$$

Aus (10) folgt dann

$$(19) \quad \sigma' = 0,1625\mu, \quad \frac{1}{\varrho} = \frac{\mu}{2\pi}(4,08 - L - 0,08) = \frac{\mu}{2\pi}(4 - L),$$

wobei sich die vorherige Wahl von α als bequem erweist.

Hiernach hebt sich in den Produkten $\varrho\sigma$, $\varrho\tau$, $\varrho\sigma'$ die Größe μ im wesentlichen heraus und kommt nur noch in L , also logarithmisch, vor. Z. B. wird nach (8), (17), (18) und (19)

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= -\frac{1}{\varrho\sigma} = -0,98(4 - L), \\ \frac{\varrho}{2}(\sigma - \tau - \sigma') &= \frac{2(L - 1,17)}{4 - L}, \quad c_1 = \frac{-5,14}{4 - L}, \\ c_2 &= -\frac{4L - 3,68}{4 - L}, \quad c_3 = -\frac{-3L^2 + 19,88L - 7,58}{(4 - L)^2}, \\ f(0) &= \frac{4(4 - L) - 2(L - 1,17)}{(4 - L)(1 + c_1 - c_2 + c_3)} = -\frac{(18,34 - 6L)(4 - L)}{3,06L + 11,7}. \end{aligned}$$

Unser Ziel ist die Berechnung der beiden Koeffizienten G_0 und G_0' , deren Verhältnis in (12) vorkommt. Von diesen ist G_0 bereits bekannt; es ist nämlich nach (11)

$$G_0 = 2f(0) + \varphi(0) = -(4 - L) \frac{48,13 - 9L}{3,06L + 11,7}.$$

Umständlicher ist die Berechnung von

$$G_0' = f''(0) + \frac{1}{2}\varphi''(0).$$

Zunächst ergibt sich nach (8) unmittelbar

$$\frac{1}{2}\varphi''(0) = -\frac{1}{(\varrho\sigma')^2} = -0,96(4 - L)^2.$$

Die Berechnung von $f''(0)$ liefert auf Grund der vorstehenden Werte von c_1 , c_2 , c_3 usw. im Endresultat

$$f''(0) = -(4 - L)^2 \frac{220L^3 - 506L^2 - 3332L + 9664}{(3,06L + 11,7)^3}.$$

Also wird

$$G_0' = -(4 - L)^2 \frac{220L^3 - 506L^2 - 3332L + 9664 + 0,96(3,06L + 11,7)^3}{(3,06L + 11,7)^3}$$

und

$$\frac{G'_0}{G_0^2} = - \frac{247 L^3 - 192 L^2 - 2117 L + 11201}{(3,06 L + 11,7)(48,18 - 9 L)^2},$$

oder hinreichend genau

$$(20) \quad \Phi = -3 \frac{G'_0}{G_0^2} = 3 \frac{L^3 - 0,776 L^2 - 8,56 L + 45,5}{L^3 - 6,829 L^2 - 12,19 L + 109,3}.$$

Der Verlauf von Φ ist in Fig. 2 dargestellt, und zwar sowohl in der Skala der $L = \log \mu$ wie in der der μ selbst. Die Figur bestätigt, daß Φ in dem uns interessierenden Gebiete $\mu < 8$ nur langsam veränderlich ist; besonders für die kleinen Werte von L ist der Verlauf von Φ sehr flach. Als Mittelwert von Φ wählen wir (nicht ohne einige Willkür) den Anfangswert, der sich für $L = 1$, also $\mu = 2,78$ wiederfindet. Er ist durch die strichpunktierte Gerade in der Figur hervorgehoben und beträgt

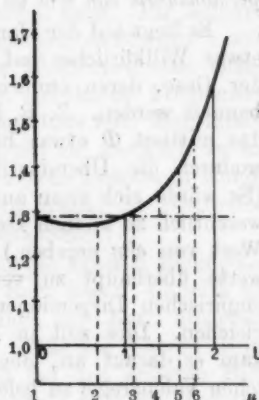


Fig. 2.

$$(21) \quad \Phi = 1,29.$$

§ 5. Auflösung des Widerspruches zwischen dem Dispersionswert und dem Kathodenstrahlwert von e/m .

Die ungefähre Konstanz von Φ besagt nach Gl. (12), daß auch die Größe $\mu B/A$ von μ annähernd unabhängig ist. Sie erklärt daher die Drudesche Valenzregel vom Standpunkte Bohrscher Elektronenringe.

Zugleich liefert uns der Mittelwert von Φ nach Gl. (12) denjenigen Faktor, mit dem wir den theoretischen Wert von $\mu B/A$ in der Drudeschen Theorie [Gl. (4)] zu multiplizieren haben, um einen Mittelwert für den wirklichen Wert von $\mu B/A$ zu erhalten. Es ergibt sich auf diese Weise nach (21) und (6)

$$1,29 \cdot 8,3 \cdot 10^{-7} = 10,7 \cdot 10^{-7},$$

also fast genau der empirische Wert von $\mu B/A$ aus Gl. (5). Umgekehrt würde sich natürlich aus diesem empirischen

Mittelwert von $\mu B/A$ durch Division mit dem Werte $\Phi = 1,29$ der richtige theoretische Wert von

$$\frac{2\pi e^2 m}{N e^2}$$

und damit zugleich der richtige Wert von e/m ergeben. Die Diskrepanz zwischen dem Kathodenstrahlwerte und dem Dispersionswerte von e/m ist damit beseitigt.

Es liegt auf der Hand, daß die Bildung von Mittelwerten etwas Willkürliches hat, sowohl bei Φ als bei der Auswahl der Gase, deren empirische Dispersionen bei der Mittelung benutzt werden. Z. B. könnten wir in Fig. 2 die Gerade für das mittlere Φ etwas höher legen, als in Fig. 2 geschehen, wodurch die Übereinstimmung etwas verschlechtert würde. (Es würde sich dann aus den Dispersionsmessungen statt des wesentlich zu kleinen Drudeschen Wertes ein etwas zu hoher Wert von e/m ergeben.) Richtiger wird es sein, auf Mittelwerte überhaupt zu verzichten und die theoretischen und empirischen Dispersionen der einzelnen Gase direkt zu vergleichen. Dies soll in Kapitel III geschehen. Gegenwärtig kam es darauf an, den allgemeinen Ursprung der Drudeschen Valenzregel zu beleuchten und den Sinn der Abweichung zu erklären, den die Drudesche Theorie vermöge ihrer Isotropieannahme von der feineren Theorie und von der Erfahrung zeigen muß; dies ließ sich am besten durch Betrachtung des allgemeinen Elektronenringes erreichen.

Natürlich ist die Zahl μ der äußeren Elektronen (außer bei H_2) nicht identisch mit der Gesamtzahl der Elektronen, welche ja für das einzelne Atom gleich seiner Ordnungszahl im natürlichen System der Elemente ist. Z. B. müssen bei O_2 bzw. N_2 außer den 4 bzw. 6 äußeren Elektronen noch je 6 bzw. 4 innere Elektronen in unmittelbarer Nähe der beiden Atomkerne vorhanden sein. Wir fragen nach dem Einfluß dieser inneren Elektronen auf die Dispersion und werden dabei einen direkten und indirekten Einfluß zu unterscheiden haben. In direkter Weise könnten die inneren Elektronen die Dispersionsformel dadurch beeinflussen, daß sie, durch die auffallende Lichtwelle selbst in Schwingungen versetzt, zum elektrischen Moment der Molekel beitragen. In indirekter Weise würden sich die inneren Elektronen in der Bewegung der äußeren Ringelektronen dadurch geltend machen, daß

diese nicht mehr in einem reinen Coulombschen Felde schwingen. Während wir nämlich bisher z. B. bei Sauerstoff mit „Ersatzkernen“ von je zwei positiven Ladungen rechneten, sollten wir diese genauer als Systeme von 8—6 Ladungseinheiten behandeln, welche nicht mehr genau nach dem Coulombschen Gesetze wirken würden.

Es ist leicht zu sehen, daß die direkte Wirkung der inneren Elektronen vernachlässigt werden kann. Die äußeren Elektronen wirken deshalb als „Dispersionselektronen“, weil sie lose gebunden sind. Die inneren Elektronen sind sicher sehr viel fester gebunden. Bei den sichtbaren Frequenzen schwingen sie nur mit ganz kleiner Amplitude mit. Man müßte schon Röntgenfrequenzen anwenden, um sie merklich zu erregen. Dementsprechend gibt das Lauesche Phänomen Kunde von der Gesamtzahl der Elektronen im Atom, die Dispersion nur von der Zahl μ der Dispersionselektronen.

Die Größe der indirekten Wirkung der inneren Elektronen hängt davon ab, wie nahe diese dem Kern liegen; sie wird um so kleiner, je enger die inneren Ringe den Kern umgeben. Ich habe an Beispielen versucht, die Größe der inneren Ringe und die daraus folgende Einwirkung auf den äußeren Ring zu berechnen, unter einfachsten Annahmen über die Mechanik und Quantelung der inneren Ringe; die so erhaltenen Korrekturen haben die Übereinstimmung der Dispersionsformel mit der Erfahrung merklich verschlechtert. Ich muß daraus schließen, daß die inneren Ringe viel enger um den Kern gezogen sind, als mechanisch zu erwarten, und daß die Vorstellung von reinen Ersatzkernen den Zwecken der Dispersionstheorie zurzeit am besten entspricht.

Wir haben in diesem ersten Kapitel nur von dem Verhältnis B/A der Koeffizienten der Dispersionsformel gesprochen. Dieses ist nach den Gl. (12) und (12a) von der Umlaufgeschwindigkeit ω unabhängig. ω wird zugleich mit der Größe der Molekel (dem Radius a des Elektronenringes) durch eine Quantenbedingung bestimmt. Wie in der Einleitung betont, sind daher die Betrachtungen dieses ersten Kapitels von dem quantentheoretischen Einschlag des Bohrmodelles unabhängig. Die gefundenen Übereinstimmungen bestätigen lediglich die Gültigkeit der Mechanik und Elektrodynamik im Inneren der Molekel.

Darüber hinaus geben die Dispersionsbeobachtungen Aufschluß über die *in der Molekel herrschenden Quantenbeziehungen*, wenn man den Koeffizienten A der Dispersionsformel für sich in Betracht zieht. Man entnimmt nämlich aus Gl. (12) den Wert von ω , ausgedrückt durch A :

$$(22) \quad \omega^2 = \frac{2\pi\mu}{3} N e \frac{e}{m} \frac{(-2f_0 - \varphi_0)}{A}$$

und zugleich durch Vermittlung der mechanisch bekannten Größe q [Gl. (9) und (10)] die Größe a des Elektronenringes

$$(23) \quad a^3 = \frac{e^2}{m q \omega^2}.$$

Setzen wir hier den empirischen Wert von A ein, so erhalten wir die „empirischen“ oder „Dispersionswerte“ für ω und a und können aus ihnen den Dispersionswert

$$p_{\text{Disp.}} = (m a^3 \omega)_{\text{Disp.}}$$

des Impulsmomentes eines umlaufenden Elektrons berechnen, den wir später mit der quantentheoretischen Vermutung

$$p_{\text{quant.}} = \frac{h}{2\pi}$$

vergleichen werden.

Daß man auf dispersionstheoretischem Wege auf die Größe der Molekel schließen kann, ist lange bekannt und im Anschluß an die Lorenz-Lorentzsche Formel oft ausgeführt, am eingehendsten von Hrn. Heydweiller in seiner „Stereometrie“. Unsere die besonderen Modellverhältnisse berücksichtigende Berechnung von $a_{\text{Disp.}}$ weicht natürlich im Detail von jener mehr schematischen Rechnung ab, stimmt aber in der Größenordnung mit ihr überein.

Die merkwürdig ganzzahligen Gesetze und Beziehungen zum natürlichen System der Elemente, welche das Brechungsvermögen beherrschen¹⁾, lassen von dem Dispersionskoeffizienten A sogar besonders prägnante Aufschlüsse über den Bau der Molekel erwarten. Leider steht die quantenmäßige Deutung dieser Gesetze noch aus. Wir bringen zahlenmäßige Beiträge hierzu in Kapitel III.

1) St. Loria, l. c. (Gesetze von C. und M. Cuthbertson über die Edelgase, die Reihe O, S, P usw.); W. Kossel, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1917 (Lineare Abhängigkeit des Brechungsvermögens der Wasserstoffverbindungen von der Stellung im periodischen System). Vgl. auch R. Lang, Wied. Ann. 56. p. 534. 1895.

Kap. II. Die magnetische Drehung der Polarisationssebene durch Bohrsche Molekeln.

§ 6. Erinnerung an die Drudesche Theorie der Rotationsdispersion.

Ein Gas enthalte \mathfrak{N} Dispersionselektronen in der Volumeneinheit, welche mit der Eigenfrequenz s_0 quasielastisch an ihre Ruhelage gebunden sind. Es befinde sich in einem Magnetfeld von der Stärke H . Eine linear polarisierte Lichtwelle von der Frequenz s falle parallel H ein; sie wird in eine + zirkularpolarisierte und eine - zirkularpolarisierte Welle zerlegt. Bei der Berechnung des Brechungsindex hat Drude nur nötig, den elektrischen Kräften \mathfrak{E} der Lichtwelle die magnetischen Kräfte¹⁾

$$\frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathfrak{H}]$$

hinzuzufügen. Er findet verschiedene Brechungsindizes n_+ und n_- für die beiden \pm zirkularen Schwingungen, nämlich ¹⁾

$$(24) \quad n_+^2 - n_-^2 = \frac{8\pi \mathfrak{N} e^2 / m}{(s_0^2 - s^2)^2} \frac{e s H}{m c}.$$

Der Verschiedenheit von n_{\pm} entspricht bekanntlich eine Drehung der Polarisationssebene des aus dem Gas austretenden linear polarisierten Lichtes. Die Drehung für die Einheit des Lichtweges werde mit VH bezeichnet (V = Verdet'sche Konstante) und ergibt sich geometrisch zu

$$(25) \quad VH = \frac{s}{2c} (n_+ - n_-) = \frac{s}{4c} (n_+^2 - n_-^2).$$

Nach (24) ist also

$$(26) \quad V = \frac{2\pi \mathfrak{N} e}{c^2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{s^2}{(s_0^2 - s^2)^2} = \frac{2\pi \mathfrak{N} e}{c^2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{s^2}{s_0^4} \left(1 + \frac{2s^2}{s_0^2} + \dots\right).$$

Die Entwicklung nach reziproken Potenzen der Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/s$ möge lauten

$$(27) \quad V = \frac{V_1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{V_2}{\lambda^2}\right) = \frac{V_1 s^2}{4\pi^2 c^2} \left(1 + \frac{V_2 s^2}{4\pi^2 c^2}\right).$$

Aus dem Vergleich von (26) und (27) folgt

$$V_1 = 8\pi^3 \mathfrak{N} e \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{1}{s_0^4}, \quad V_2 = 8\pi^2 c^2 \frac{1}{s_0^2}.$$

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. p. 424, Gl. (57), (59). Wegen der Zeichenerklärung vgl. auch Gl. (47). Die Theorie ist in vor-elektronentheoretischer Form schon kurz vor Drude von W. Voigt entwickelt, vgl. Wied. Ann. 67. p. 345. 1899.

Wollen wir auch hier, ähnlich wie früher in Gl. (3), die Eigenfrequenz s_0 eliminieren, so haben wir zu bilden

$$(28) \quad v \frac{V_2^2}{V_1} = \frac{8\pi e^4}{N e \left(\frac{e}{m}\right)^2}.$$

Hierbei ist noch $\mathfrak{N} = Nv$ gesetzt worden, wobei wie früher v die Anzahl der Dispersionselektronen in der Molekel oder die „Valenz“, N die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit (Loschmidtsche Zahl) bedeutet. Die rechte Seite von (28) ist völlig universell und von bekanntem Zahlenwerte; sie gestattet also eine neue, von der früheren unabhängige Prüfung der Drudeschen Valenzregel und des Genauigkeitsgrades der quasielastischen Grundlage seiner Theorie.

Indessen ist die Konstante V_2 experimentell nur recht ungenau bekannt, jedenfalls viel ungenauer als V_1 , wie ja auch in der Cauchyschen Formel B schlechter bekannt ist als A . Wir sehen uns daher nach einer anderen Elimination der Eigenfrequenz s_0 um, bei der V_2 nicht benutzt wird. Eine solche ergibt sich aus dem Vergleich der gewöhnlichen Brechung (Cauchyscher Koeffizient A) und der magnetischen Drehung (Verdetscher Koeffizient V_1). Statt (28) ergibt sich dabei als neue Kombination von universeller Bedeutung

$$(29) \quad v \frac{V_1}{A^2} = \frac{2\pi}{N e}.$$

In der Tat: Bilden wir den Quotienten von Gl. (26) durch das Quadrat von Gl. (1), so hebt sich nicht nur s_0 , sondern der ganze Nenner $s_0^2 - s^2$ fort

$$(30) \quad \frac{V}{(n^2 - 1)^2} = \frac{s^2}{8\pi e^2 \mathfrak{N} e} = \frac{\pi}{2 \lambda^2 \mathfrak{N} e}.$$

Hier drücke man noch V und $n^2 - 1$ nach (27) und (2) durch λ aus

$$(31) \quad \frac{V}{(n^2 - 1)^2} = \frac{V_1}{\lambda^2} \frac{(1 + V_2/\lambda^2)}{4 A^2 (1 + 2 B/\lambda^2)}.$$

Aus dem Vergleich von (30) und (31) ergibt sich dann zweierlei: einmal sollte $V_2 = 2 B$ sein, sodann soll gelten:

$$\frac{V_1}{4 A^2} = \frac{\pi}{2 \mathfrak{N} e}.$$

Letztere Beziehung ist mit unserer Behauptung (29) identisch; erstere ist wegen der experimentellen Unsicherheiten noch weniger gut zu verwerten wie Gl. (28).

Die Beziehung (29), die Drude nicht bemerkt zu haben scheint, findet an den Beobachtungen von Siertsema eine interessante Bestätigung. Wir kommen auf diese Beobachtungen in Kapitel III zurück und benutzen sie hier nur so weit, als sie zur Prüfung der Formel (29) dienen. Die Tabelle gibt für H_2 , O_2 , N_2 die mit $v = 2, 4, 6$ multiplizierten Beobachtungswerte von V_1/A^2 und in der letzten Stelle zum Vergleich den theoretischen Wert $2\pi/Ne$ nach (29). Also stimmt nicht nur die Größen-

H_2	O_2	N_2	Gl. (29)
10^{-10} (6,25)	5,20	4,02	4,88)

ordnung, sondern auch der Mittelwert (5,16) der Beobachtungen sehr gut mit der Theorie überein, wesentlich besser wie bei der entsprechenden Gl. (4) der gewöhnlichen Dispersion. Zur Erzielung dieser mittleren Übereinstimmung ist die Multiplikation mit v natürlich durchaus erforderlich, was abermals die Valenzregel bestätigt.

Schließlich möge noch auf einen anderen Zusammenhang zwischen Brechung und Drehung hingewiesen werden, den die Drudesche Theorie für den hier allein betrachteten Fall nur einer Eigenfrequenz s_0 fordert und der bereits früher von H. Becquerel empirisch aufgestellt war. Sie lautet

$$(32) \quad V = \alpha s \frac{dn}{ds}$$

und wird unmittelbar abgeleitet durch Vergleich von (26) und (1). Als Wert der universellen Konstanten α würde sich dabei ergeben

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e}{c^2 m}.$$

§ 7. Die Formel der magnetischen Drehung für einen Elektronenring.

Wir betrachten wie in Kapitel II einen Ring von μ Elektronen, die im Kreise vom Radius a um die auf der Achse des Ringes im Abstände $a/\sqrt{3}$ von der Ringebene beiderseits symmetrisch gelegenen Kerne mit der Winkelgeschwindig-

keit ω umlaufen. Die Achse des Ringes (z -Achse) ist unter einem beliebigen Winkel θ gegen die Richtung des Feldes H geneigt. $H_z = H \cos \theta$ ist die Feldkomponente nach der Ringachse. Es entsteht zunächst die Frage, wie die Größen a und ω durch das Feld H beeinflusst werden.

Wir wollen uns zunächst dem Ansätze von Hrn. Scherrer (vgl. die Einleitung) anschließen, welcher besagt: Die Quantenbedingung bestimmt die ursprüngliche feldfreie Bahn; für diese sei $a = a_0$, $\omega = \omega_0$. Während der Entstehung des Feldes, die unendlich langsam zu denken ist, ändert sich die Bahn nach den Gesetzen der Mechanik und Elektromagnetik; die abgeänderte Bahn ist hierdurch bestimmt ohne einen abermaligen Eingriff der Quantentheorie. Es ergibt sich auf diese Weise

$$(33) \quad a = a_0, \quad \omega = \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{e}{m c} \frac{H_z}{\omega_0} \right) = \omega_0 (1 + r \cos \theta).$$

Hier bedeutet

$$(34) \quad r = \frac{1}{2} \frac{e}{m c} \frac{H}{\omega_0}$$

ein geeignetes dimensionsloses Maß für die Stärke des Magnetfeldes. r ist unter allen Umständen eine kleine Zahl, deren höhere Potenzen vernachlässigt werden dürfen.

Wir werden diesen Ansatz im nächsten Paragraphen mit einem anderen Ansatz vergleichen, bei dem die abgeänderte Bahn formal derselben Quantenbedingung unterworfen wird wie die ursprüngliche Bahn, dafür aber die Gesetze der Elektrodynamik für die Periode der Entstehung des Feldes aufgehoben werden. Bei dieser Gelegenheit werden wir auch auf die Ableitung der Gl. (33) zurückkommen und begründen, warum allein der Quantenansatz (33) zulässig, der abgeänderte Ansatz des nächsten Paragraphen zu verwerfen ist.

Man bilde nun, unter konsequenter Beibehaltung von r , aber Vernachlässigung von r^2 , die Schwingungsgleichungen der Elektronen bei gleichzeitiger Wirkung einer Lichtwelle und des Magnetfeldes. Sie lassen sich schrittweise integrieren und liefern ein elektrisches Moment der Molekel, welches im Zeitmaß s der auffallenden Welle wechselt. Das Moment wird zunächst auf Achsen xyz bezogen, die nach dem Elektronenringe orientiert sind, sodann aber auf Achsen $x'y'z'$, die nach dem Magnetfelde orientiert sind. Von dem Momente

der einzelnen Molekel geht man durch Mittelung über zu dem Momente der Volumeinheit und von diesem zu dem Brechungsindex. Bei der Mittelung werden alle Lagen des Elektronenringes als gleichwahrscheinlich angesehen; von einer paramagnetischen Einstellung des Ringes wird also vorerst abgesehen. Insbesondere wird eine $+$ - und $-$ zirkular polarisierte Welle von der Fortpflanzungsrichtung der magnetischen Kraftlinien betrachtet und die zugehörigen Brechungsindizes n_+ und n_- berechnet. Für diese ergibt sich schließlich

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} n_+^2 - n_-^2 &= \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^2 r}{m\omega_0^2} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\} \end{aligned} \right.$$

f und φ sind dieselben Funktionen wie die in Kapitel I, Gl. (8), erklärten; $f'(x)$ bedeutet den Differentialquotienten nach dem Argument x , welches jetzt $\pm s/\omega_0$ heißt (früher $\pm s/\omega$). Es ist bemerkenswert und erfreulich, daß dieselben Größen zur Berechnung der magnetischen Drehung wie zu der der gewöhnlichen Dispersion dienen. Durch Vermittlung von Gl. (25) geht man zur Verdetischen Konstanten über und erhält mit Rücksicht auf (34)

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} V &= \frac{2\pi}{3} \frac{N\mu e^2}{m} \frac{e}{mc^2} \frac{s}{\omega_0^2} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\} \end{aligned} \right.$$

Ersichtlich ist V eine gerade Funktion von s/ω_0 ebenso wie das Drudesche V aus Gl. (26). Bei der Potenzentwicklung von V wird man daher am besten die Variable $\xi = (s/\omega_0)^2$ benutzen und, ähnlich wie in Gl. (11), schreiben:

$$(37a) \quad \left\{ \begin{aligned} F(\xi) &= f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) = F_0 + \xi F_0' + \frac{1}{2} \xi^2 F_0'' + \dots \\ \varphi(\xi) &= \varphi_0 (1 - \varphi_0 \xi + \dots) \end{aligned} \right.$$

Durch Differentiation der ersten dieser Zeilen nach s/ω_0 folgt weiter

$$(37b) \quad f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) = 2 \frac{s}{\omega_0} (F_0' + \xi F_0'' + \dots).$$

Übrigens ist

$$(37c) \quad F_0 = 2f_0, \quad F_0' = f_0'', \quad F_0'' = \frac{1}{2} f_0^{(4)}.$$

Setzt man alles in (36) ein und bricht mit ξ^2 ab, so findet man

$$(38) \quad \left\{ V = \frac{2\pi}{3} \frac{N\mu e^3}{m} \frac{e}{m c^2 \omega_0^3} \xi \left\{ (\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0') \right. \right. \\ \left. \left. + \xi (\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0'') \right\} \right\}.$$

Der Vergleich mit (27) führt zur Definition der Wellenlängenabhängigkeit kennzeichnenden Koeffizienten V_1, V_2 :

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} V_1 &= \frac{8\pi^3}{3\omega_0^4} \frac{N\mu e^3}{m^2} (\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0'), \\ V_2 &= \frac{4\pi^3 e^2}{\omega_0^2} \frac{\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0''}{\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0'} \end{aligned} \right.$$

Man kann aus ihnen ω_0 und dadurch zugleich die quantentheoretischen Fragen eliminieren, indem man bildet:

$$(40) \quad \mu \frac{V_1}{V_2} = \frac{8\pi e^4}{N e \left(\frac{e}{m}\right)^2} \Phi, \quad \Phi = \frac{3}{4} \frac{(\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0'')^2}{(\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0')^3}.$$

Die hier gewählte Schreibweise läßt die Analogie mit Gl. (28) hervortreten. μ ist nach links hinübergangen; der Faktor Φ rechts ist mit μ nur wenig (logarithmisch) veränderlich, wie aus den Näherungen von § 4 hervorgeht; er mißt die Abweichung unserer Bohrschen anisotropen Molekel von der Drudeschen isotropen in Gl. (28).

Da aber V_2 nicht gut bekannt ist, ziehen wir eine andere Elimination von ω_0 vor, nämlich diejenige zwischen V_1 und A , Gl. (39) und (12), wo wir, um die Schreibweise mit der zuletzt benutzten in Einklang zu bringen, schreiben müssen ω_0 statt ω , $F_0 + \varphi_0$ statt G_0 . Es ergibt sich in Analogie mit Gl. (29)

$$(41) \quad \mu \frac{V_1}{A^2} = \frac{2\pi}{N e} \Phi, \quad \Phi = 3 \frac{\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0'}{(F_0 + \varphi_0)^2}.$$

Wiederum ist Φ eine langsam veränderliche Funktion von μ . Die Näherungen aus § 4 ergeben mit $L = \log \mu$ folgende allgemeine Darstellung

$$(42) \quad \Phi = 3 \frac{-7,6 L^2 - 71 L + 97,6}{2,5 L^2 - 17,1 L^2 - 31,1 L + 271,4}.$$

Berechnet man daraus Φ für $L = 0; 1; 2$, so findet man $\Phi = 1,08; 1,10; 0,99$. Φ ist also für alle in Betracht kommenden Werte μ von $\mu = 0$ bis $\mu = 8$ nur sehr wenig von Eins verschieden. Infolgedessen weicht unsere Formel (41) nur sehr wenig von der im Sinne der Drudeschen Theorie ab-

geleiteten Formel (29) ab. Hierin haben wir den Grund zu sehen, weshalb die Drudesche Theorie in diesem Falle eine so weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung lieferte, vgl. die Tabelle am Schlusse des vorigen Paragraphen. Die Übereinstimmung wird aber noch verbessert, wenn wir statt mit Drude mit unserer Formel (41) rechnen und wenn wir dieselbe nicht näherungsweise und allgemein wie in Gl. (42), sondern genau für die einzelnen Gase auswerten, was im folgenden Kapitel geschehen wird. Hier genügen die tabellarisch zusammengestellten Resultate:

	H ₂	O ₂	N ₂
Beob.	10 ⁻¹⁰ (6,25)	5,20	4,02)
Ber.	10 ⁻¹⁰ (5,41)	5,34	5,00)

Durch Hinzutreten unseres Faktors Φ ist die Übereinstimmung noch etwas verbessert. Wir können auch diese Übereinstimmung als eine neue und sehr scharfe Bestätigung der Valenzregel ($\mu = 2, 4, 6$ für H₂, O₂, N₂) ansprechen. In der Tat wird die Übereinstimmung bei sehr verschiedenen Einzelwerten von V_1 und A nur erzielt durch Hinzufügung des Faktors μ .

Die Becquerelsche Regel (32) ist jetzt nicht mehr erfüllt. Durch Differentiation von Gl. (7) ergibt sich nämlich der Ausdruck

$$s \frac{dn}{ds} = -\frac{2\pi}{3} \frac{N\mu e^2}{m} \frac{s}{\omega^3} \left\{ f''\left(\frac{s}{\omega}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega}\right) + \varphi'\left(\frac{s}{\omega}\right) \right\},$$

der sich von (36) nicht mehr allein durch einen konstanten und universellen Faktor unterscheidet.

§ 8. Anderer Quantenansatz für das magnetische Feld. Prinzipielles über Quantelung im Magnetfelde.

Es bezeichne a und ω Ringradius und Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen im magnetischen Felde, a_0 und ω_0 ihre Werte in der feldfreien Molekel. Wir setzen

$$a = a_0 + \delta a, \quad \omega = \omega_0 + \delta \omega$$

und nehmen an, daß formal dieselbe Quantenbedingung, die a_0 und ω_0 bestimmt, auch für a und ω gelte. Also:

$$(43) \quad p = m a^2 \omega = m a_0^2 \omega_0.$$

Hieraus folgt

$$(44) \quad 2 \frac{\delta a}{a_0} + \frac{\delta \omega}{\omega_0} = 0.$$

Zu der Gl. (43) haben wir die mechanische Bedingung hinzuzufügen, daß am einzelnen Elektron Zentrifugalkraft + Abstoßung durch die übrigen Elektronen + Anziehung durch die Kerne + magnetischer Kraft in radialer Richtung sich das Gleichgewicht halten. Dies ergibt im Magnetfelde mit der Komponente H_z nach der Achse des Elektronenringes:

$$(45) \quad m a \omega^2 + \frac{e^2}{a^2} \frac{\sigma}{4} - \frac{e^2}{a^2} \tau' = \frac{e a \omega}{c} H_z$$

und für die feldfreie Molekel

$$(46) \quad m a_0 \omega_0^2 + \frac{e^2}{a_0^2} \frac{\sigma}{4} - \frac{e^2}{a_0^2} \tau' = 0.$$

τ' mißt die Anziehung durch die Kerne und ist in der Elster und Geitel-Festschrift Gl. (44a) erklärt. Führt man die Abkürzungen ein

$$(47) \quad \varrho_0 = \frac{e^2}{m a_0^2 \omega_0^2}, \quad \varrho = \frac{e^2}{m a^2 \omega^2} = \varrho_0 + \delta \varrho,$$

so kann man statt (45) einfacher schreiben (Division mit $m a \omega^2$)

$$1 + \varrho \left(\frac{\sigma}{4} - \tau' \right) = \frac{e}{m c} \frac{H_z}{\omega} = \frac{e}{m c} \frac{H_z}{\omega_0},$$

indem die rechte Seite wegen des Faktors H_z als kleine Größe zu behandeln ist, und entsprechend statt (46) (Division mit $m a_0 \omega_0^2$)

$$1 + \varrho_0 \left(\frac{\sigma}{4} - \tau' \right) = 0.$$

Durch Elimination von

$$\frac{\sigma}{4} - \tau'$$

folgt

$$(48) \quad 1 - \frac{\varrho}{\varrho_0} = - \frac{\delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{e}{m c} \frac{H_z}{\omega_0} = 2 r \cos \vartheta,$$

unter Einführung der Abkürzung (34) und der früheren Bezeichnung $H_z = H \cos \vartheta$. Nun ist nach (47)

$$- \frac{\delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{3 \delta a}{a_0} + \frac{2 \delta \omega}{\omega_0}.$$

Gl. (48) geht also über in

$$(49) \quad 3 \frac{\delta a}{a_0} + 2 \frac{\delta \omega}{\omega_0} = 2 r \cos \vartheta.$$

Zusammen mit Gl. (44) liefert sie

$$(50) \quad \frac{\delta a}{a_0} = -2 r \cos \vartheta, \quad \frac{\delta \omega}{\omega_0} = 4 r \cos \vartheta.$$

Dieses Ergebnis ist ganz verschieden von dem Ansatz (38) im vorigen Paragraphen, den wir auch schreiben können

$$(50a) \quad \delta a = 0, \quad \frac{\delta \omega}{\omega_0} = r \cos \vartheta.$$

Wir wollen zeigen, daß die vorstehende Ableitung von (50) nicht stichhaltig ist und daß (50a) den richtigen Quantenansatz darstellt. Wir tun dies auf zwei Arten: I. auf einem elementaren Wege in Verbindung mit einer axiomatischen Forderung; II. durch eine Überlegung, die an die Grundlagen unserer heutigen Quantenauffassung anknüpft.

I. Wir fragen mit P. Scherrer (l. c.) zunächst nach der Arbeit, die das unendlich langsam entstehende Magnetfeld an einem der umlaufenden Elektronen erzeugt. Diese Arbeit δA ist $M H_z$, wenn

$$M = \frac{1}{2} \frac{e}{c} a_0^2 \omega_0$$

das magnetische Moment des dem Elektron entsprechenden Kreisstromes ist. Man kann hiernach mit den Abkürzungen p und r aus (43) und (34) schreiben

$$\delta A = M H_z = p r \omega_0 \cos \vartheta.$$

Diese Arbeit soll sich wiederfinden in der Änderung der Energie $T + V$ des Elektrons, wo

$$T = \frac{m}{2} a^2 \omega^2 \quad \text{und} \quad V = \frac{C}{a}$$

ist (C bestimmt sich aus der Abstoßungsenergie der übrigen Elektronen des Ringes und der Anziehungsenergie der Kerne). Also

$$(51) \quad \delta T + \delta V = \left(m a_0 \omega_0^2 - \frac{C}{a_0^2} \right) \delta a + p \delta \omega = \delta A = p r \omega_0 \cos \vartheta.$$

Verbindet man aber diese Gleichung mit der Bestimmung des mechanischen Gleichgewichtes in der endgültigen Bahn, an welcher natürlich stets festzuhalten ist, am einfachsten

in der Form von Gl. (49), so folgen daraus in der Tat die Werte (50a) für δa und $\delta \omega$.

Nun hat Ehrenfest¹⁾ in seiner „Adiabatenhypothese“ eine interessante Regel aufgestellt, welche bei richtig quantelten Bewegungen erfüllt sein soll, und Burgers²⁾ hat bewiesen, daß sie sich bei den bisher allein zugänglichen bedingtp-periodischen Bewegungen bewährt. Die Regel besagt: Ändert man in einem quantenmäßig erlaubten Bewegungszustande durch äußere Umstände (Anlegung von Feldern usw.) die Parameter der Bewegung unendlich langsam ab, so entsteht nach den Gesetzen der Mechanik eine Bahn, die wieder quantenmäßig erlaubt ist. Der quantenmäßig erlaubte Anfangszustand sei die feldfreie Bewegung a_0, ω_0 unserer Molekel. Das Magnetfeld ändert bei seinem allmählichen Entstehen die Parameter $a \omega$ ab. Die Abänderung geschieht nach den Gesetzen der Mechanik für reversible (unendlich langsame) Vorgänge. Die so entstehende Bahn $a = a_0, \omega = \omega_0 + r \cos \vartheta$ ist nach dem Ehrenfest'schen Axiom die quantenmäßig ausgezeichnete Bahn im Magnetfelde.

II. Bei der Bewegung im Magnetfelde tritt für die Anwendung der Quantentheorie die Schwierigkeit auf, daß die vom Magnetfelde ausgehenden Kräfte kein Potential haben. Die Lagrangesche Funktion ist daher nicht mehr $L = T - V$ und die zu der Lagenkoordinate q kanonisch zugeordnete Impulskoordinate nicht mehr $p = \partial T / \partial \dot{q}$. Wie man in diesem Falle das Bewegungsproblem im Sinne von Schwarzschild und Epstein kanonisieren kann, wurde bei homogenem³⁾ und auch bei inhomogenem⁴⁾ Magnetfelde durch spezielle Rechnung gefunden. Ein allgemeines Verfahren ist in einer früheren Arbeit von Schwarzschild⁵⁾ enthalten und lautet so: Liegt ein beliebiges elektromagnetisches Feld vor, gegeben durch das skalare Potential φ und das Vektorpotential \mathfrak{A} , so übernimmt für die Bewegung einer Ladung e

1) P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. 51. p. 327. 1916.

2) J. M. Burgers, Ann. d. Phys. 52. p. 195. 1917.

3) P. Debye, Gött. Nachr. Jahrg. 1916 und Physik. Zeitschr. 17. p. 508. 1916; P. Epstein, Ann. d. Phys. 51. p. 168. 1916; A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 491. 1916.

4) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. Münch. Akad. § 4. p. 131. 1916.

5) K. Schwarzschild, Gött. Nachr. Jahrg. 1903. Zwei Formen des Prinzips der kleinsten Wirkung in der Elektronentheorie.

$$L = T - e \left(\varphi - \frac{1}{c} (\mathbf{v} \mathfrak{A}) \right) = T - V + \frac{e}{c} (\mathbf{v} \mathfrak{A})$$

die Rolle der Lagrangeschen Funktion, und $\int L dt$ die Rolle der Wirkungsfunktion. Bemerkenswert ist dabei, wie ich in meinem Nachruf¹⁾ auf Schwarzschild hervorhob, die relativistisch invariante Form dieser Funktion L . Es stellt nämlich $(\mathfrak{A}, i\varphi)$ das Viererpotential Φ und

$$\left(\frac{e}{c} \mathbf{v}, i e \right)$$

die über die Ladung e integrierte Viererdichte P dar; L hat also die Form $L = T + (P\Phi)$.

Für ein homogenes Magnetfeld $\mathfrak{H} = H_z$ kann man setzen

$$\mathfrak{A}_x = -\frac{1}{2} y H_z, \quad \mathfrak{A}_y = +\frac{1}{2} x H_z, \quad \mathfrak{A}_z = 0,$$

wobei in der Tat $\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A} = H_z$ wird. Infolgedessen ergibt sich

$$(52) \quad L = T - V + \frac{e}{2c} (x \dot{y} - y \dot{x}) H_z = T - V + \frac{e}{2c} a^2 \dot{\varphi} H_z.$$

a und φ sind die Polarkoordinaten für die Bahn der Ladung e . Der zur φ -Koordinate kanonisch zugeordnete Impuls lautet also

$$(53) \quad p = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = p_\varphi + \frac{e}{2c} a^2 H_z.$$

p_φ ist diejenige Größe, die man ohne Rücksicht auf das Magnetfeld bei der betreffenden Bewegung als Impuls für die φ -Koordinate ansprechen würde

$$p_\varphi = \frac{\partial (T - V)}{\partial \dot{\varphi}} = m a^2 \omega;$$

sie ist durch dieselbe Formel gegeben und hat dieselbe geometrische Bedeutung (Moment der Bewegungsgröße) wie im feldfreien Falle

$$p_0 = m a_0^2 \omega_0.$$

Trotzdem ist nicht p_φ , sondern der kanonische Impuls p die wahre Verallgemeinerung von p_0 im Sinne der höheren Mechanik und Quantentheorie. In der Terminologie von Ehrenfest ist p „adiabatische Invariante“. Unterliegt sie im feldfreien Falle einer Quantenbedingung (man denke an $p_0 = h/2\pi$; indessen kommt es hier nicht auf die Form der Bedingung

1) A. Sommerfeld, Die Naturwissenschaften 1916. Heft 31.

an, sondern nur auf ihr Vorhandensein), so ist auch im Magnetfeld p an dieselbe Bedingung gebunden, also

$$(54) \quad p = p_0, \quad p_\varphi \neq p_0,$$

vielmehr nach (53)

$$(55) \quad p_\varphi - p_0 = -\frac{e}{2c} a^2 H_z.$$

Nehmen wir noch die Annahme kleiner Feldstärke hinzu, so können wir schreiben

$$\delta p = p_\varphi - p_0 = \delta(m a^2 \omega),$$

$$\frac{\delta p}{p} = 2 \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta \omega}{\omega} \dots$$

Aus (55) folgt dann durch Division mit p

$$(56) \quad \frac{\delta p}{p} = 2 \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta \omega}{\omega} = \frac{1}{2} \frac{|e|}{m c} \frac{H_z}{\omega}.$$

Dabei haben wir auf der rechten Seite von (55) $-e$ ersetzt durch $|e|$ (negativ geladenes Elektron); zugleich können wir rechts und links in (56) a und ω ersetzen durch a_0 und ω_0 und die Abkürzung r aus Gl. (84) benutzen. Es entsteht dann

$$(56a) \quad 2 \frac{\delta a}{a_0} + \frac{\delta \omega}{\omega_0} = r \cos \vartheta.$$

Diese Gleichung zusammen mit (49) gibt unmittelbar wie in (50a):

$$\delta a = 0, \quad \frac{\delta \omega}{\omega_0} = r \cos \vartheta.$$

Somit ist der Quantenansatz des vorigen Paragraphen endgültig begründet. Zugleich erkennt man den Fehler in der Ableitung am Anfange dieses Paragraphen, Gl. (48). Die dort mit p bezeichnete Größe ist nicht unser jetziges p , sondern unser jetziges p_φ . Gl. (48) wäre also jetzt so zu schreiben: $p = p_0$, wodurch der Widerspruch mit Gl. (54) hervortritt. Der Fehler bestand also darin, daß die formale Verallgemeinerung p_φ , nicht die sinngemäße und kanonische Verallgemeinerung p des feldfreien Impulses p_0 der Quantenbedingung unterzogen wurde.

Wenn hiernach auch kein Zweifel sein kann, daß der Quantenansatz (50) unberechtigt ist, so wird es doch lehrreich sein, ihn weiter zu verfolgen und an der Erfahrung zu prüfen. Wir lassen also auf die im Sinne der Gl. (50) durch das Magnet-

feld veränderte Molekel eine Lichtwelle von der Frequenz s auffallen und bilden ihr elektrisches Moment. Die Lichtwelle sei \pm zirkularpolarisiert um die Richtung des Magnetfeldes. Durch Mittelung über alle Lagen der Molekel bildet man das Moment der Volumeinheit des Gases nach Achsen, die fest im Magnetfelde orientiert sind, und geht zum Brechungsindex n_{\pm} über. Es ergibt sich

$$(57) \quad \left\{ \begin{aligned} n_+^2 - n_-^2 &= \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^2 r}{m\omega_0^3} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] - \frac{3}{2} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \\ &\quad \left. - \frac{3}{4} \frac{s}{\omega_0} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Auch hier kommen wir mit denselben Funktionen f und φ aus, wie bei der gewöhnlichen Dispersion. Von Gl. (35) unterscheidet sich der neue Ausdruck (57) durch das Hinzutreten von zwei weiteren Gliedern in der $\{\}$. Diese Glieder haben ebenso wie die früheren Glieder ungeraden Charakter in der Variablen s/ω_0 . Gehen wir zu der Verdetschen Konstanten V mittels der Gl. (25) über, so erhalten dementsprechend alle ihre Bestandteile geraden Charakter in s/ω_0 , wie bei Drude.

Von der Formel für die Verdetsche Konstante schreiben wir nur ihren ersten Koeffizienten V_1 hin. Er lautet

$$(58) \quad V_1 = \frac{8\pi^2}{3\omega_0^4} \frac{N\mu e^2}{m^2} (\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' - \frac{3}{2} f_0').$$

Als eigentliche Probe auf den neuen Quantenansatz gilt uns wieder der Vergleich zwischen magnetischer Drehung und gewöhnlicher Dispersion. In dieser Hinsicht erhalten wir jetzt statt (41)

$$(59) \quad \mu \frac{V_1}{A^2} = \frac{2\pi}{Nc} \Phi, \quad \Phi = 3 \frac{\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' - \frac{3}{2} f_0'}{(F_0 + \varphi_0)^2}.$$

Auch hier hängt Φ nicht von μ selbst, sondern nur von $L = \log \mu$ ab. Die Veränderlichkeit von Φ ist jetzt aber stärker wie im vorhergehenden Falle. Eine allgemeine Näherung im Sinne des § 4 ergibt

$$(59a) \quad \Phi = 3 \frac{-7,6 L^2 - 18,6 L + 53,3}{2,5 L^2 - 17,1 L^2 - 31,1 L + 271,4}.$$

Dieselbe liefert für $L = 0; 1; 2$ die Werte $\Phi = 0,59; 0,96; -0,085$. Während also bei Drude $\Phi = 1$ war und bei dem

früheren (richtigen) Quantenansatz nur ganz wenig größer als 1 wurde, weicht Φ jetzt stark von 1 ab und wird sogar negativ für $L = 2$ ($\mu = 7,4$). Die Übereinstimmung mit der Erfahrung wird dadurch aufgehoben. Wir ersehen dies am deutlichsten aus der folgenden Tabelle, in der nochmals die Erfahrungswerte für $\mu V_1/A^2$ eingetragen und verglichen sind mit den Werten, die sich aus (59) für $\mu = 2, 4, 6$ berechnen, wobei also der strenge Wert von Φ in (59), nicht der Näherungswert (59a) benutzt ist.

	H ₂	O ₂	N ₂
Beob.	10^{-10} (6,25)	5,20	4,02)
Ber.	10^{-10} (2,10)	0,83	-0,64)

Es ist somit der schon theoretisch zurückgewiesene Quantenansatz auch empirisch widerlegt. Umgekehrt kann man das negative Ergebnis dieses Paragraphen auch ansprechen als eine positive Bestätigung der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese in unserem besonderen Fall oder als eine Probe auf die allgemeine Regel der Quantelung kanonischer Variablen. In diesem prinzipiellen Sinne ist die Nichtübereinstimmung mit der Erfahrung in diesem Paragraphen nicht weniger lehrreich wie die Übereinstimmung im vorigen.

§ 9. Annahme isotroper Bindungen.

Auch im Gebiete der magnetischen Drehung ist hervorzuheben, daß die eigentliche Überlegenheit Bohrscher Modelle über quasi-elastisch funktionierende Drudesche Molekeln darin besteht, daß die Anisotropie der Bindungen berücksichtigt und die quasi-elastische Kraft auf elektrischem und dynamischem Wege genau konstruiert wird, und zwar in axialer Richtung anders wie in radialer und azimuthaler. Es ist daher die Drudesche Theorie als (unwirklicher, isotroper) Spezialfall in der unseren enthalten. Wir überzeugen uns davon im Sinne des § 3.

Es werde also gesetzt, wie dort in Gl. (18),

$$(60) \quad \begin{cases} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) = \frac{1}{\xi - \xi_0}, & \xi = \left(\frac{s}{\omega_0}\right)^2, & \xi_0 = \varrho \sigma', \\ f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) = F(\xi) = \sum_1^4 \frac{A_h}{\xi - \xi_h}. \end{cases}$$

ξ_0 ist die axiale Eigenschwingung. $\xi_h = \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ sind radiale und azimutale Eigenschwingungen. Durch Differentiation der letzten Gleichung nach $x = s/\omega_0$ folgt wegen $d\xi/dx = 2s/\omega_0$

$$(61) \quad f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) = -2 \frac{s}{\omega_0} \sum_1^4 \frac{A_h}{(\xi - \xi_h)^2}.$$

Setzen wir (60) und (61) in (35) ein, so folgt, ohne daß zunächst irgend etwas Neues hinzugetan wäre,

$$(62) \quad n_+^2 - n_-^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^2 r s}{m \omega_0^2} \left\{ \frac{1}{\xi - \xi_0} \sum_1^4 \frac{A_h}{\xi - \xi_h} + \frac{1}{2} \sum_1^4 \frac{A_h}{(\xi - \xi_h)^2} \right\}.$$

Nunmehr machen wir die Annahme der Isotropie

$$\xi_h = \xi_0, \quad h = 1, \dots, 4$$

und berücksichtigen Gl. (14) $\sum A_h = 2$. Dann wird in der letzten Gleichung

$$\left\{ \right\} = \frac{3}{(\xi - \xi_0)^2} = \frac{3 \omega_0^4}{(s^2 - s_0^2)^2},$$

wenn wir noch in naheliegender Bezeichnungsweise setzen $\xi_0 = s_0/\omega_0$. Es hebt sich nun aber $3 \omega_0^4$ gegen Faktoren vor der $\{ \}$, falls man für r seinen Wert (34) einträgt. Dadurch entsteht aus (62)

$$n_+^2 - n_-^2 = 8\pi \frac{N\mu e^2}{m} \frac{eH}{mc} \frac{s}{(s^2 - s_0^2)^2},$$

also genau die Drudesche Gl. (24).

In der Gültigkeit unserer allgemeinen Formel für den einfachsten Spezialfall können wir eine erwünschte Probe auf die Folgerichtigkeit des (immerhin ziemlich verwickelten) Näherungsverfahrens sehen, welches bei der Ableitung der Gl. (35) eingeschlagen war. Die Scherrersche Formel, bei welcher in der $\{ \}$ von Gl. (35) der erste Term fehlt, besteht diese Probe dagegen nicht. Sie ergibt im Grenzfall der Isotropie nur den dritten Teil

$$\left(\text{statt } \frac{2+1}{3} \text{ nur } \frac{1}{3} \right)$$

des Drudeschen Wertes von $n_+^2 - n_-^2$.

Andererseits besteht die Endformel (57) des vorigen Paragraphen ihrerseits ebenfalls die Probe der Isotropie. Dieselbe unterscheidet sich von (35) nur um die zusätzlichen Terme

$$(63) \quad -\frac{3}{2} (f(x) - f(-x)) - \frac{3}{4} x (f'(x) + f'(-x)) \dots x = \frac{s}{\omega_0}.$$

Wir machen

$$(64) \quad f(x) - f(-x) = x E(\xi) \dots \quad \xi = x^2.$$

Bei der Partialbruchzerlegung von $E(\xi)$ treten dieselben Eigenschwingungen $\xi = \xi_h$ im Nenner auf wie bei der Funktion $F(\xi) = f(x) + f(-x)$. Wir setzen

$$(65) \quad E(\xi) = \sum \frac{B_h}{\xi - \xi_h}$$

und behaupten

$$(66) \quad \sum B_h = 0.$$

Es ist nämlich nach (8)

$$f(x) = \frac{x^2 - 4x + \dots}{x^4 + (c_1 - 4)x^2 + \dots} = \frac{1}{x^2} \left(1 - \frac{c_1}{x} + \dots \right),$$

$$f(x) - f(-x) = -\frac{2c_1}{x^3} \left(1 + \frac{C}{x^2} + \frac{D}{x^4} + \dots \right),$$

wo $C, D \dots$ Koeffizienten sind, auf deren Wert es nicht ankommt. Aus (64) folgt dann

$$E(\xi) = -\frac{2c_1}{\xi^{\frac{3}{2}}} \left(1 + \frac{C}{\xi} + \frac{D}{\xi^2} + \dots \right).$$

Nach § 3 berechnet man aber die Summe der Residuen B_h durch komplexe Integration über einen unendlich fernen Kreis und findet

$$\sum B_h = \frac{1}{2\pi i} \oint E(\xi) d\xi = 0,$$

da in $E(\xi)$ das Glied mit ξ^{-1} fehlt. Somit ist Gl. (66) bewiesen.

Geht man zum Falle der Isotropie über, durch die Annahme $\xi_h = \xi_0$, so wird nach (64)

$$(66a) \quad \begin{cases} f(x) - f(-x) = x E(\xi) = x \frac{\sum B_h}{\xi - \xi_0} = 0, \\ f'(x) + f'(-x) = E(\xi) + 2\xi E'(\xi) = \frac{\sum B_h}{\xi - \xi_0} - 2\xi \frac{\sum B_h}{(\xi - \xi_0)^2} = 0. \end{cases}$$

Somit verschwindet auch der Ausdruck (63) und unsere Formel (57) des § 8 geht ebenso wie die Formel (35) des § 7 in die Drudesche über. Weshalb trotzdem die Methode des vorigen Paragraphen zu verwerfen ist, wurde daselbst ausführlich erörtert.

§ 10. Paramagnetische Einstellung im Magnetfelde.

Das Beispiel des Sauerstoffs macht es erforderlich, den Einfluß einer paramagnetischen Einstellung der Molekel im Magnetfelde in unsere Rechnungen einzubeziehen. Während beim Fehlen von Paramagnetismus alle Orientierungen der Molekel im Magnetfelde gleich wahrscheinlich sind, tritt nach der Langevinschen Theorie bei paramagnetischen Molekeln eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Bevorzugung der Feldrichtung ein. Die Verteilungsfunktion lautet nach Langevin-Boltzmann

$$e^{\frac{MH}{kT} \cos \vartheta},$$

wo M das magnetische Moment der Molekel bedeutet. Wir nehmen zunächst an, daß die Achse dieses Momentes mit der Achse unserer Sauerstoffmolekel (Verbindungsline der Kerne) zusammenfällt und schreiben

$$(67) \quad \cos \vartheta = \gamma, \quad \frac{MH}{kTr} = p.$$

p ist ein dimensionsloses Maß für den Paramagnetismus unserer Molekel; die Feldstärke H hebt sich wegen der Bedeutung von r [Gl. (34)] aus p heraus. Die Verteilungsfunktion lautet in diesen Abkürzungen

$$e^{p\gamma\gamma}.$$

Die verhältnismäßige Anzahl der Molekeln von der Lage γ mit Spielraum $d\gamma$ wird

$$(68) \quad \frac{dN}{N} = \frac{e^{p\gamma\gamma} d\gamma}{\int_{-1}^{+1} e^{p\gamma\gamma} d\gamma} = pr \frac{e^{p\gamma\gamma}}{e^{pr} - e^{-pr}} d\gamma.$$

r ist, wie wir wissen, eine kleine Größe; wir überzeugen uns, daß auch pr eine kleine Größe ist. Aus Messungen von Curie¹⁾ folgt für O_2 bei Zimmertemperatur

$$(69) \quad p = 2,52 \cdot 10^3.$$

1) Nach Curie ist die Suszeptibilität von O_2

$$\chi = \frac{3,37}{T} \cdot 10^{-6},$$

nach Langevin gilt $\chi = NM^2/3kT$. Daraus folgt $M = 2,6 \cdot 10^{-30}$ und für $T = 300$ der Wert (69) von p .

Da aber r für $H = 10000$ Gauss bei dem Wert $\omega = 4,5 \cdot 10^{16}$ von H_2 nur $2 \cdot 10^{-6}$ beträgt, so wird $pr = 5 \cdot 10^{-3}$. Wir werden daher das Quadrat von pr vernachlässigen.

Dann ergibt sich aus (68)

$$(70) \quad \frac{dN}{N} = \frac{1}{2}(1 + pr\gamma) d\gamma.$$

Wir berechnen die Mittelwerte von γ , γ^2 , γ^3 , ... Während bei Gleichwahrscheinlichkeit aller Lagen gilt

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma^3} = \bar{\gamma^5} \dots = 0, \quad \bar{\gamma^2} = \frac{1}{3}, \quad \bar{\gamma^4} = \frac{1}{5}, \dots$$

berechnet man jetzt aus (70), die Integrale von $\gamma = -1$ bis $\gamma = +1$ genommen

$$\bar{\gamma} = \int \gamma \frac{dN}{N} = \frac{pr}{3},$$

$$\bar{\gamma^3} = \int \gamma^3 \frac{dN}{N} = \frac{pr}{5},$$

$$\bar{\gamma^2} = \frac{1}{3}, \quad \bar{\gamma^4} = \frac{1}{5}.$$

Man sieht, daß die geraden Potenzen von γ , die im unmagnetischen Falle nach der Mittelung allein übrig bleiben, durch den Paramagnetismus nicht geändert werden (abgesehen natürlich von höheren Potenzen von pr), daß aber jetzt die ungeraden Potenzen von γ einen Beitrag zur Mittelung liefern.

Hiernach versteht man, daß in dem Ausdruck für das mittlere elektrische Moment, also auch in dem Ausdruck für $n_+^2 - n_-^2$ dieselben Glieder, wie früher, auftreten werden, herrührend von den geraden Potenzen von γ , daß aber neue Glieder mit dem Faktor pr hinzutreten, die von den ungeraden Potenzen von γ herrühren. Natürlich ist bei der Berechnung die richtige Quantenbedingung (§ 7) zugrunde gelegt. Das Ergebnis lautet

$$(71) \quad \left\{ \begin{aligned} n_+^2 - n_-^2 &= \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^2 r}{m\omega_0^3} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] + \frac{p}{4} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier fällt sofort in die Augen: Der große Wert von p , Gl. (69), bewirkt, daß unser paramagnetisches Korrektionsglied die übrigen Glieder um eine Zehnerpotenz an Größe übertrifft. *Da die frühere Formel den Beobachtungen entsprach, wird die paramagnetisch korrigierte Formel mit den Tatsachen unvereinbar.*

Übrigens kann man der Vollständigkeit wegen bemerken, daß die Vernachlässigung von $(pr)^2$ eben wegen der Größe von p eigentlich nicht streng war. Unter Beibehaltung dieses Gliedes würde in der $\{\}$ neben dem Korrektionsgliede mit p ein solches mit $p^2 r$ auftreten, wo $p^2 r$ von der Größenordnung 1 und neben den sonst beibehaltenen Gliedern nicht völlig zu streichen wäre. Diese Bemerkung hat aber ersichtlich keinen Einfluß auf den soeben gezogenen Schluß.

Im Grenzfall der Isotropie geht nach Gl. (66a) unsere jetzige Formel wieder, wie es sein muß, in die Drudesche über.

Zunächst aber wollen wir noch, bei unbestimmtem p , die Formeln für die Verdettsche Konstante V und ihre Koeffizienten V_1 , V_2 hersetzen. Nach (25) folgt aus (71), wenn wir sogleich nach Potenzen von $\xi = (s/\omega_0)^2$ entwickeln,

$$V = \frac{2\pi}{3} \frac{N\mu e^2}{m} \frac{e}{m e^2 \omega_0^2} \xi \left\{ \left(\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' + \frac{p}{2} f_0' \right) + \xi \left(\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0'' + \frac{p}{12} f_0''' \right) \right\}.$$

Hier sind f_0' , f_0''' Differentialquotienten von $f(x)$, Gl. (8), nach x für $x = 0$, F_0' , F_0'' dagegen wie früher Differentialquotienten von $F(\xi) = f(x) + f(-x)$ nach ξ für $\xi = 0$. Durch Vergleich dieser Formel für V mit (27) folgt

$$(72) \quad \begin{cases} V_1 = \frac{8\pi^2}{3\omega_0^4} \frac{N\mu e^2}{m^2} \left(\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' + \frac{p}{2} f_0' \right), \\ V_2 = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega_0^2} \frac{\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0'' + \frac{p}{12} f_0'''}{\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' + \frac{p}{2} f_0'}. \end{cases}$$

Der allgemeine Schluß, der sich aus der übertriebenen Größe des paramagnetischen Korrektionsgliedes ergibt, wurde schon in der Einleitung gezogen. Er besagt: Die paramagnetische Einstellung, welche die Langevinsche Theorie fordert und durch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität beweist, kann nicht die Lage der Molekel meinen, sondern die Lage der Kernachsen. Da die Kerne für die Dispersion im Sichtbaren unwirksam sind, ist gegen ihre magnetische Einstellung vom optischen Standpunkte aus nichts einzuwenden. Andererseits genügt die Einstellungstendenz der Kernachsen und ihre Störung durch Zusammenstöße, um die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu erklären. Man stelle sich

also die Molekelachsen gleichmäßig im Raume verteilt vor und an deren Enden die Kernachsen beiderseits, je nach der Stärke des Magnetfeldes, etwas dagegen abgelenkt. Unter der Richtung der Kernachsen verstehen wir dabei die Senkrechte zur Bahn der den Kernen benachbarten Elektronen.

Dies führt zu der auch sonst bewährten Anschauung: *Der Paramagnetismus ist eine Eigenschaft des Atoms, nicht der Molekel.* Das G. Wiedemannsche Gesetz von der Additivität des Paramagnetismus in Salzen und Lösungen ist eine starke Stütze dieser Anschauung.¹⁾

Kap. III. Die Konstitution von H_2 , O_2 und N_2 .

§ 11. Allgemeines über die benutzten Molekelmodelle.

Die Drudesche Valenzregel und die Unterscheidung zwischen losen (Dispersions-, Valenz-) Elektronen und festen (Röntgen- oder strukturellen) Elektronen führt zu folgendem Aufbau von H_2 , O_2 , N_2 (vgl. hierzu Fig. 1 von p. 508). Bei H_2 sind beide Elektronen lose gebunden, bei O_2 sind von den $8 + 8$ Elektronen vier lose, je sechs fest an die beiden Kerne gebunden; bei N_2 ($7 + 7$ Elektronen) bilden sechs lose Elektronen den äußeren Elektronenring; je vier feste befinden sich an den Kernen. Bei H_2 haben wir also zwei einfach geladene Kerne, bei O_2 und N_2 zwei zweifach bzw. dreifach geladene Ersatzkerne (Ladung $8 - 6 = 2$ bzw. $7 - 4 = 3$). Genau so, wie Bohr für die H_2 -Molekel zeigt, folgt aus dem axialen Gleichgewicht der elektrischen Kräfte an den Kernen für die O_2 - und N_2 -Molekel, daß die Kerne von der Ringebene den Abstand $a/\sqrt{3}$ haben, wenn a den Ringradius bedeutet. Bei Bohr ist das O_2 - und N_2 -Modell nicht angegeben; es findet sich zuerst in meinem Aufsätze in der Elster und Geitel-Festschrift. Doch kann man bemerken, daß die Modelle in Einklang sind mit der Bohrschen Anschauung²⁾ über das O- und N-Atom: beim O-Atom zwei, beim N-Atom drei äußere, lose gebundene Elektronen.

Wie schon in § 5 begründet wurde, werden wir von den

1) Vgl. indessen die interessanten Feststellungen W. Kossels (Ann. d. Phys. 49. p. 261. 1916) über paramagnetische Kationen, nach denen das magnetische Moment durch die Anzahl der Valenzelektronen bestimmt wird.

2) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 497. 1913. Sein Schema der aufeinander folgenden Elektronenringe lautet, von innen nach außen gezählt, O (4, 2, 2), N (4, 3).

den Kernen benachbarten Elektronen bei der Dispersion von O_2 und N_2 ganz absehen. Wir nehmen sie als so fest gebunden an, daß sie die Dispersion des Lichtes nicht beeinflussen. Während die Kernladung durch die äußerst steifen α -Strahlen und die innersten Elektronen der Atome durch die harten Röntgenstrahlen nachgewiesen werden und während J. Königsberger kürzlich den interessanten Versuch gemacht hat, den nächsten Elektronenring durch die weniger steifen Kanalstrahlen zu untersuchen, kann die Wirkung der weichen Lichtstrahlen nur über den äußeren Elektronenring Aufschluß geben. Unsere Modelle von O_2 und N_2 bleiben daher bezüglich der fest gebundenen Elektronen notwendig unvollständig — im Gegensatz zu dem Modell von H_2 , welches fertig vor uns steht.

Trotzdem erheben sich auch gegen dieses Modell Einwände, die zurzeit nicht geklärt werden können; sie mögen zusammen mit den Einwänden gegen unsere anderen Modelle hier zusammengestellt werden.

1. Auf die Schwierigkeit, die im magnetischen Verhalten von H_2 liegt, hat schon Debye hingewiesen. Wasserstoff ist diamagnetisch, sollte aber nach unserem Modelle paramagnetisch sein, da die umlaufenden Ringelektronen ein magnetisches Moment geben. Dasselbe gilt vom Stickstoff. Sauerstoff ist zwar paramagnetisch, doch liefert unser Modell keinen Anhalt dafür, weshalb es sich magnetisch anders verhalten sollte wie die Modelle von Wasserstoff oder Stickstoff.

2. Die Abnahme der spezifischen Wärme von H_2 bei tiefen Temperaturen befolgt in quantitativer Hinsicht nicht dasjenige Gesetz, das man aus dem Modell berechnet, wenn man mit F. Krüger¹⁾ die Präzessionsbewegungen der (starr gedachten) Molekel betrachtet und dieselben nach den bei den Spektrallinien bewährten Regeln quantelt.²⁾

3. Die Modelle sind im Sinne der gewöhnlichen Mechanik merkwürdiger Weise instabil. Dies kann man bereits aus den Dispersionsrechnungen von Debye und mir herauslesen; ausdrücklich bemerkt wurde es für das H_2 -Modell von Frl. Leeuwen³⁾ und Hrn. Rubinowicz⁴⁾ (von ersterer für den Fall

1) F. Krüger, Ann. d. Phys. 50. p. 346. 1916; 51. p. 450. 1916.

2) P. Epstein, D. Physik. Ges. 18. p. 398. 1916.

3) H. J. v. Leeuwen, Physik. Zeitschr. 17. p. 196. 1916.

4) A. Rubinowicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 187. 1917.

unendlicher Kernmasse, von letzterem mit Rücksicht auf das Mitschwingen der Kerne). Man muß also schon eine besondere quantenmäßige Bindung der Bewegungen vorsehen, um dem instabilen Zerfall des Modelles zu entgehen.

4. Die Übertragung der Bohr-Nicholson'schen Regel $2\pi p = h$ ($p = m a^2 \omega = \text{Impulsmoment}$ für das *einzelne* Elektron) von dem Elektron des Wasserstoffatoms auf das einzelne Elektron des Molekelringes ist keineswegs selbstverständlich, auch nicht für H_2 (vgl. indessen den Nachtrag am Schlusse der Arbeit). Bei O_2 und N_2 werden wir sie nicht bestätigt finden. Vielmehr ergibt sich hier (§ 14) eine allgemeinere empirische Regel, die auch den besonderen Fall des Wasserstoffs in sich aufnimmt.

5. Das Näherungsmodell für He, das wir in § 15 vorschlagen, zeigt nichts von der chemischen Trägheit der Edelgase; vielmehr sollte es ebenso stark elektropositiv wirken wie das H-Atom.

§ 12. Dispersion und Refraktion von H_2 , O_2 und N_2 .
Der empirische Wert von ω .

Wir stellen zunächst die Daten tabellarisch zusammen, die zur Berechnung der Brechungsverhältnisse erforderlich sind, beginnend mit den Konstanten aus den Gl. (9) und (10).

	μ	σ	τ	σ'	$1/q$
H_2	2	1	1	0,310	1,05
O_2	4	3,82	2,41	0,65	1,64
N_2	6	7,32	3,73	0,98	2,07

Aus ihnen berechnen sich nach (8) die Koeffizienten in den für alle Dispersionsrechnungen maßgebenden Funktionen f und φ .

H_2 :

$$f(x) = \frac{x^3 - 4x + 4,155}{x^4 - 4x^3 + 4,310x^2 - 0,620x - 1,298},$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{x^3 - 0,310}.$$

O_2 :

$$f(x) = \frac{x^3 - 4x + 3,77}{x^4 - 4x^3 + 3,967x^2 - 0,794x - 2,424},$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{x^3 - 0,397}.$$

N_2 :

$$f(x) = \frac{x^3 - 4x + 3,37}{x^4 - 4x^3 + 3,606x^2 - 0,947x - 3,699},$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{x^2 - 0,471}.$$

Für die Entwicklung nach aufsteigenden Potenzen von x kommt es auf die Werte dieser Funktionen und ihrer Ableitungen für $x = 0$ an. Sie werden

	f_0	f'_0	f''_0	f'''_0	f^{IV}_0	φ_0
H_2	- 3,202	+ 4,61	- 27,21		- 1795	- 3,23
O_2	- 1,555	+ 2,16	- 7,34	+ 140	- 291,4	- 2,52
N_2	- 0,911	+ 1,32	- 2,99		- 88,9	- 2,13

Hiermit hängen enge zusammen die in (13) und (11) definierten Funktionswerte von F und G :

	F_0	F'_0	F''_0	G_0	G'_0
H_2	- 6,404	- 27,21	- 299,2	- 9,63	- 37,63
O_2	- 3,110	- 7,34	- 48,6	- 5,63	- 13,69
N_2	- 1,822	- 2,99	- 14,81	- 3,95	- 7,53

Mit ihrer Hilfe sind nach (12) und (12a) die Koeffizienten A und B in der Cauchyschen Dispersionsformel

$$n - 1 = A \left(1 + \frac{B}{\lambda^2} \right)$$

gegeben. Für den universellen Faktor unserer Formel wurde benutzt

$$\frac{Ne^2}{m} = 6,85 \cdot 10^{27}.$$

Diese Formel lautet nach Rechnung und Beobachtung¹⁾

 H_2 :

$$\text{ber. } n - 1 = \frac{2,76 \cdot 10^{20}}{\omega^2} \left(1 + \frac{13,9 \cdot 10^{20}}{\omega^2 \lambda^2} \right),$$

$$\text{beob. } = 1,361 \cdot 10^{-4} (1 + 7,60 \cdot 10^{-11}).$$

 O_2 :

$$\text{ber. } n - 1 = \frac{3,22 \cdot 10^{20}}{\omega^2} \left(1 + \frac{8,63 \cdot 10^{22}}{\omega^2 \lambda^2} \right),$$

$$\text{beob. } = 2,66 \cdot 10^{-4} (1 + 7,02 \cdot 10^{-11}).$$

1) Es sind benutzt: Für H_2 , J. Koch, Arkiv för Matem. usw. 8. Nr. 20. 1912; für O_2 und N_2 , C. und M. Cuthbertson, Proc. R. Society 83. p. 164. 1909.

N_2 :

$$\begin{aligned} \text{ber. } n - 1 &= \frac{3,40 \cdot 10^{20}}{\omega^2} \left(1 + \frac{6,75 \cdot 10^{20}}{\omega^2 \lambda^2} \right), \\ \text{beob.} &= 2,94 \cdot 10^{-4} (1 + 5,26 \cdot 10^{-11}). \end{aligned}$$

Die Gültigkeit der Mechanik und Elektrodynamik wird durch das von der Umlaufgeschwindigkeit ω und daher von der Quantentheorie unabhängige Verhältnis B/A beleuchtet.

	B/A ber.	B/A beob. Cuthbertson ¹⁾	B/A beob. J. Koch ²⁾
H ₂	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$5,32 \cdot 10^{-7}$	$5,58 \cdot 10^{-7}$
O ₂	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$
N ₂	$1,99 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$

Beim Vergleich mit der Drudeschen isotropen Theorie betrachteten wir das Produkt dieses Verhältnisses in die Valenzzahl μ . Dieses hat rechnungsgemäß nach Drude den universellen Wert (6). Wir mußten nach Gl. (12a), wenn wir überhaupt mit einem Mittelwert rechnen wollen, den Faktor $\Phi = 1,29$ aus Gl. (21) hinzufügen. Die Abweichung dieser Werte von den individuellen Werten von $\mu B/A$ (aus der ersten Spalte der vorigen Tabelle übernommen, nach Multiplikation mit 2, 4, 6) zeigt die nächste Zeile:

	Drude	nach (12a)	H ₂	O ₂	N ₂
$\mu \frac{B}{A}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$10,7 \cdot 10^{-7}$	$10,1 \cdot 10^{-7}$	$10,7 \cdot 10^{-7}$	$11,9 \cdot 10^{-7}$

Die Ausdrücke unserer Theorie für A und B , einzeln genommen, hängen von ω ab und geben damit Aufschluß über die in unseren Modellen wirksamen Quantenbeziehungen. Wir beschränken uns aus Gründen der Meßgenauigkeit auf A und vergleichen unseren theoretischen Wert von A mit dem empirischen. Dadurch ergibt sich der „empirische“ oder „dispersionstheoretische“ Wert von ω :

	H ₂	O ₂	N ₂
ω disp.	$4,51 \cdot 10^{16}$	$3,48 \cdot 10^{16}$	$3,40 \cdot 10^{16}$
ω quant.	$4,55 \cdot 10^{16}$	$1,11 \cdot 10^{17}$	$1,77 \cdot 10^{17}$

1) Wegen H₂ vgl. Proc. R. Soc. 88, p. 151. 1910.

2) Wegen O₂ und N₂ vgl. Arkiv för Matem. usw. 9, Nr. 6. 1913.

In der unteren Zeile ist zum Vergleich der „quantentheoretische Wert“ von ω angegeben. Er stimmt nur bei Wasserstoff mit dem dispersionstheoretischen überein. Der von Debye¹⁾ angegebene dispersionstheoretische Wert $\omega = 4,214 \cdot 10^{16}$ ist nicht aus dem Koeffizienten A der Dispersionsformel, sondern aus B entnommen, wodurch sich die etwas weniger gute Übereinstimmung mit dem quantentheoretischen Werte erklärt.

Der quantentheoretische Wert von ω ist aus der Forderung für das Impulsmoment p

$$(73) \quad 2\pi p = 2\pi m a^2 \omega = h$$

berechnet. Indem man diese Gleichung kombiniert mit den Gl. (9) und (10) für ϱ

$$(73a) \quad \frac{1}{\varrho} = \frac{m a^2 \omega^2}{c^2} = \frac{1}{4} \left(3\sqrt{3} \frac{\mu}{2} - \sigma \right)$$

kann man a eliminieren und ω berechnen. Es ergibt sich

$$(74) \quad \omega_{\text{quant.}} = \frac{(2\pi)^3 m c^4}{\varrho^3 h^3} = \frac{4\pi N c}{\varrho^3},$$

wo

$$(74a) \quad N = \frac{2\pi^2 m c^4}{c h^3} = 1,097 \cdot 10^5$$

die (im cm^{-1} gemessene) Rydbergsche Zahl bedeutet. Die Verschiedenheit der Werte von $\omega_{\text{quant.}}$ für H_2 , O_2 und N_2 spiegelt also die verschiedene Größe von ϱ für diese Modelle wider. Unserer quantentheoretischen Berechnung von ω liegt die Annahme zugrunde, daß die Quantenbedingung für jedes einzelne Elektron des Ringes genau so wie für das Elektron im Wasserstoffatom gelte, eine Annahme, welche nach 4. am Schlusse des vorigen Paragraphen bedenklich ist. Wir sehen also in der Unstimmigkeit von $\omega_{\text{disp.}}$ und $\omega_{\text{quant.}}$ bei O_2 und N_2 keinen Einwand gegen diese Modelle, um so weniger, als wir in § 14 diese Unstimmigkeit in eine (empirische) Gesetzmäßigkeit auflösen werden.

§ 13. Magnetische Drehung in H_2 , O_2 und N_2 . Bestätigung des empirischen Wertes von ω .

Die Berechnung der magnetischen Drehung nach Gl. (38) (richtiger Quantenansatz des § 7) erfordert die Kenntnis der

1) P. Debye, l. c. Sitzungsber. d. Münch. Akad. p. 21.

in der folgenden Tabelle zusammengestellten Größen, die unmittelbar aus den Angaben des vorigen Paragraphen hervorgehen.

	H ₂	O ₂	N ₂
$\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0'$	34,3	11,51	5,36
$\varphi_0 F_0' - \varphi_0^2 F_0 - \frac{1}{2} F_0''$	304,3	62,5	21,9

Hiernach läßt sich die Formel (98) für die Verdetsche Konstante V leicht auswerten. Als Wert von e/mc wurde benutzt $1,77 \cdot 10^7$. Wir schreiben wie früher in Gl. (27)

$$V = \frac{V_1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{V_1}{\lambda^2} \right)$$

und stellen unsere theoretische Darstellung mit den empirischen Formeln von Siertsema¹⁾ zusammen

H₂:

$$\text{ber. } V = \frac{206 \cdot 10^{47}}{\omega^4 \lambda^2} \left(1 + \frac{31,0 \cdot 10^{23}}{\omega^2 \lambda^2} \right),$$

$$\text{beob. } = \frac{\pi \cdot 10^{-6}}{180 \cdot 60} \cdot \frac{1,033}{85} \cdot \frac{282,5}{273} \left(\frac{151}{\lambda^2} \cdot 10^{-8} + \frac{2,38}{\lambda^4} \cdot 10^{-16} \right).$$

O₂:

$$\text{ber. } V = \frac{138 \cdot 10^{47}}{\omega^4 \lambda^2} \left(1 + \frac{19,5 \cdot 10^{23}}{\omega^2 \lambda^2} \right),$$

$$\text{beob. } = \frac{\pi \cdot 10^{-6}}{180 \cdot 60} \cdot \frac{1,033}{100} \cdot \frac{280}{273} \left(\frac{296,7}{\lambda^2} \cdot 10^{-8} - \frac{48,08}{\lambda^4} \cdot 10^{-16} \right).$$

N₂:

$$\text{ber. } V = \frac{96,6 \cdot 10^{47}}{\omega^4 \lambda^2} \left(1 + \frac{1,4 \cdot 10^{23}}{\omega^2 \lambda^2} \right),$$

$$\text{beob. } = \frac{\pi \cdot 10^{-6}}{180 \cdot 60} \cdot \frac{1,033}{100} \cdot \frac{287}{273} \left(\frac{183,6}{\lambda^2} \cdot 10^{-8} + \frac{2,27}{\lambda^4} \cdot 10^{-16} \right).$$

Zu den Beobachtungswerten ist zu bemerken: Der Faktor $\pi/180 \cdot 60$ rührt von der Umrechnung der Minuten auf Bogenmaß her; der Faktor 1,033/85 bzw. 1,033/100 entspricht der Reduktion des Beobachtungsdruckes (85 bzw. 100 kg) auf den Druck einer Atmosphäre nach dem Mariotteschen Gesetze, ebenso der nächste Faktor der Reduktion der Beobachtungstemperatur auf 0° C nach dem Gay-Lussacschen Gesetze.

1) L. H. Siertsema, Mesures de la polarisation rotatoire de l'oxygène et d'autres gaz. Archives Néerlandaises 2. p. 291. 1899.

Die Faktoren 10^{-8} , 10^{-16} usw. waren hinzuzufügen, weil Siertsema λ in μ gemessen voraussetzt. Die nach ungeraden Potenzen von λ fortschreitenden Formeln Siertsemas waren hier nicht zu berücksichtigen; die Formeln für O_2 , die bei Siertsema dreigliedrig ist und bis λ^{-6} geht, wurde in der obigen Zusammenstellung auf zwei Glieder gekürzt, da auch unsere theoretische Formel nur auf zwei Glieder berechnet ist.

Man kann nun entweder ω aus den beiden Gliedern von V eliminieren (ω bedeutet hier offenbar dasselbe wie ω_0 in § 6, nämlich die Umlaufgeschwindigkeit in der feldfreien Molekel). Dies ist früher in Gl. (40) geschehen, soll aber wegen der geringen Meßgenauigkeit des zweiten Gliedes hier im einzelnen nicht wiederholt werden. Der Vergleich mit der Erfahrung würde wenig befriedigend ausfallen, besonders bei O_2 , wie sich aus den sogleich anzugebenden Werten von $V_1 V_2$ ergibt. Oder aber: Man setzt ω aus den Beobachtungen des Brechungsvermögens in V ein, entnimmt also $\omega = \omega_{\text{disp.}}$ dem vorigen Paragraphen und vergleicht die so entstehenden theoretischen Werte von V_1 und V_2 mit den empirischen.

		H_2	O_2	N_2
ber.	$V_1 =$	$482 \cdot 10^{-20}$	$940 \cdot 10^{-20}$	$722 \cdot 10^{-20}$
beob.	$=$	$578 \cdot 10^{-20}$	$918 \cdot 10^{-20}$	$580 \cdot 10^{-20}$
ber.	$V_1 V_2 =$	$7,35 \cdot 10^{-28}$	$+1,51 \cdot 10^{-27}$	$9,05 \cdot 10^{-27}$
beob.	$=$	$8,96 \cdot 10^{-28}$	$-1,48 \cdot 10^{-28}$	$7,17 \cdot 10^{-28}$

Die Übereinstimmung von V_1 kann, angesichts der Schwierigkeit der Messungen, als gut bezeichnet werden, besonders bei O_2 . $V_1 V_2$ stimmt nur für H_2 überein; bei N_2 weicht die Zehnerpotenz ab, bei O_2 außerdem das Vorzeichen. Die Abweichungen können zum Teil jedenfalls auf die Willkür beim Abbrechen der Interpolationsformel geschoben werden: wenn Siertsema bei O_2 statt der dreigliedrigen die entsprechende zweigliedrige Formel wählt, findet er Werte von V_1 und $V_1 V_2$, die um 25 Proz. bzw. 52 Proz. niedriger liegen wie die hier benutzten. Es ist klar, daß dem Vergleich mit der Theorie eigentlich eine Formel mit unendlich vielen Gliedern zugrunde zu legen wäre, da ja auch unsere theoretische Formel eigentlich eine unendliche Potenzreihe bedeutet.

Immerhin muß betont werden, daß unsere Modelle für O_2 und N_2 in Hinsicht auf den Koeffizienten V_2 die Prüfung an der Erfahrung schlechter bestehen wie das Modell von H_2 .

Die gute Übereinstimmung im Werte von V_1 ist deshalb bedeutsam, weil sie zeigt: *der für das Brechungsvermögen erforderliche Wert von ω , unser $\omega_{\text{disp.}}$, ist auch geeignet, die magnetische Drehung darzustellen.* Hätten wir V_1 statt mit $\omega_{\text{disp.}}$ mit $\omega_{\text{quant.}}$ berechnet, so hätten wir, außer bei H_2 , wo beide Werte zusammenfallen, eine sehr starke Abweichung gefunden — man beachte, daß in V_1 die vierte Potenz von ω eingeht.

Wir können direkt so verfahren, daß wir durch Vergleich des beobachteten Wertes von V_1 (vgl. die letzte Tabelle) mit dem theoretischen, den Nenner ω^4 enthaltenden Werte von V_1 (vgl. die vorletzte Tabelle) einen Wert $\omega_{\text{magn.}}$ berechnen, der also die aus der magnetischen Drehung bestimmte Umlaufgeschwindigkeit bedeutet. *Dieses $\omega_{\text{magn.}}$ stimmt sehr genau mit unserem $\omega_{\text{disp.}}$ überein;* dies zeigt die folgende Zeile im Vergleich zu der letzten Tabelle des vorigen Paragraphen:

	H_2	O_2	N_2
$\omega_{\text{magn.}}$	$4,34 \cdot 10^{16}$	$3,50 \cdot 10^{16}$	$3,59 \cdot 10^{16}$

Bei O_2 ist die Übereinstimmung am besten; aber auch bei H_2 und N_2 ist sie völlig befriedigend.

Wir haben uns, wenn auch in anderer Einkleidung, schon in § 7 von dieser Übereinstimmung überzeugt, als wir das Verhältnis $\mu V_1/A^2$ bildeten [Gl. (41) und die anschließende Tabelle], um auf diese Weise den Faktor ω^4 zu eliminieren. In der Tat bedeutet die gute Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Werte von $\mu V_1/A^2$ in unserer jetzigen Ausdrucksweise nichts anderes als die annähernde Gleichheit zwischen $\omega_{\text{disp.}}$ und $\omega_{\text{magn.}}$.

Sodann haben wir die numerischen Unterlagen zu geben zur Abweisung des abgeänderten und theoretisch unhaltbaren Quantenansatzes aus § 8. Nach Gl. (58) hat er zur Folge, daß zu dem früheren Ausdruck in der Darstellung von V_1

$$\varphi_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' \text{ hinzutritt } - \frac{9}{2} f_0'.$$

Wir tabellieren daher

	H ₂	O ₂	N ₂
f_0'	4,61	2,16	1,32
$q_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0'$	34,3	11,51	5,36
$q_0 F_0 - \frac{1}{2} F_0' - \frac{3}{2} f_0'$	13,5	1,76	- 0,59
V_1'	$190 \cdot 10^{-20}$	$143 \cdot 10^{-20}$	$- 75 \cdot 10^{-20}$

Das neue V_1' ergibt sich, wenn wir das Verhältnis der beiden darüber stehenden Zahlen

$$\left(\text{z. B. bei H}_2 \begin{array}{l} 13,5 \\ 34,3 \end{array} \right)$$

multiplizieren mit dem früheren V_1 ($482 \cdot 10^{-20}$ bei H₂). Offenbar sind die neuen Werte V_1' , verglichen mit den Beobachtungswerten der vorigen Tabelle, völlig unzulässig; sie fallen viel zu klein aus, und zwar mit zunehmendem μ in zunehmendem Maße. Denselben Gang, bis zu negativen Werten von V_1 bei N₂, bemerkten wir auch in der Tabelle am Ende des § 8 für $\mu V_1 / \Delta^2$ bei dem gleichen Quantenansatz. Dieser Quantenansatz ist somit auch empirisch abgetan.

Auffallend ist der negative Beobachtungswert von V_2 bei Sauerstoff. Wenn wir auch nach Obigem die Sicherheit von V_2 nicht hoch einschätzen dürfen, so haben wir uns doch gefragt, ob vielleicht das besondere Verhalten von O₂ mit der paramagnetischen Ausnahmestellung von O₂ zusammenhängen könne. Zwar dürfen wir nach Kapitel II § 10 nicht annehmen, daß sich die Molekelachsen mit dem vollen, aus der Suszeptibilität gerechneten Werte der paramagnetischen Konstanten p [Gl. (67) und (69)] einstellen. Aber es wäre doch möglich, daß von der magnetischen Einstellung der Kerne her eine gewisse sekundäre Einstellung auf die Molekelachse induziert würde. Wir können dann so vorgehen, daß wir aus dem empirischen Werte von V_2 ein p nach Gl. (72) berechnen und zusehen, ob dieses p mit dem empirischen Werte von V_1 verträglich ist. Das Ergebnis ist in unserem Falle verneinend: Wir berechnen bei O₂ aus dem negativen V_2 ein (negatives) p , welches, in den Ausdruck für V_1 eingesetzt, diesen ebenfalls negativ machen würde — im vollen Gegensatze zu der Erfahrung. Die Besonderheit von O₂ bezüglich der Konstanten V_2 bleibt also hier ungeklärt.

§ 14. Vermutung über das Verhältnis des empirischen und quantentheoretischen Wertes von ω .

Welche Schlüsse können wir aus den gewonnenen Erfahrungen ziehen auf die in der Molekel herrschenden Quantenbeziehungen? Durch welches Gesetz bestimmt sich unser Wert $\omega_{\text{disp.}}$ bei O_2 und N_2 ? Bei H_2 ist dieses Gesetz bekannt. Es lautet

$$(75) \quad 2\pi p = h, \quad p = m a^2 \omega.$$

Bei O_2 und N_2 jedoch weicht das nach diesem Gesetze berechnete $\omega_{\text{quant.}}$ stark von dem wirklichen $\omega_{\text{disp.}} = \omega_{\text{magn.}}$ ab. Wir wollen nun zu dem in (75) definierten $p = p_{\text{quant.}}$ einen „dispersionstheoretischen“ Wert von p hinzudefinieren, dadurch gegeben, daß wir in $p = m a^2 \omega$ nehmen $\omega = \omega_{\text{disp.}}$ und a durch Gl. (73a) (mechanisches Gleichgewicht beim Umlauf im Kreise a) mittels $\omega_{\text{disp.}}$ ausdrücken. Aus (73a) ergibt sich so:

$$(76) \quad a^3 = \left(\frac{e^4}{m^2 \varrho^3 \omega^4} \right)^{1/2}, \quad p_{\text{disp.}} = m (a^2 \omega)_{\text{disp.}} = \left(\frac{m e^4}{\varrho^3 \omega_{\text{disp.}}} \right)^{1/2}.$$

Der Zusammenhang zwischen $p_{\text{disp.}}$ und $p_{\text{quant.}}$ wird am deutlichsten, wenn wir das Verhältnis bilden:

$$(77) \quad \frac{p_{\text{disp.}}}{p_{\text{quant.}}} = \left(\frac{8 \pi^3 m e^4}{\varrho^2 h^3 \omega_{\text{disp.}}} \right)^{1/2} = \left(\frac{4 \pi N c}{\varrho^3 \omega_{\text{disp.}}} \right)^{1/2}.$$

Hier bedeutet N , wie in (74a), die Rydbergsche Zahl (cm^{-1}), also Nc/ω das Verhältnis zweier Frequenzen, der universellen Rydbergfrequenz zu unserer speziellen Umlauffrequenz. Die Zahlenwerte, die sich für (77) mittels der ersten und letzten Tabelle von § 12 ergeben, sind äußerst bemerkenswert:

	H_2	O_2	N_2
$\frac{p_{\text{disp.}}}{p_{\text{quant.}}} =$	1,10	1,47	1,74
	$= \sqrt{1}$	$= \sqrt{2}$	$= \sqrt{3}$

Man kann nicht umhin, zu vermuten, daß hiernach für einen Ring von μ Elektronen allgemein gelte

$$p = p_{\text{disp.}} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} p_{\text{quant.}} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{h}{2\pi},$$

also an Stelle von (75)

$$(78) \quad 2 \pi p = h \sqrt{\frac{\mu}{2}}.$$

$\mu/2$ bedeutet hier die Anzahl der Elektronen im äußeren Ringe der beiden gleichen Atome, die zu unserer Molekel zusammengetreten sind. Man müßte also annehmen, daß die wahre Quantenbedingung für das Impulsmoment durch die Konstitution des einzelnen Atoms vorgezeichnet ist und bei der Bildung der Molekel erhalten bleibt. Die Vorstellung ist sonderbar, läßt sich aber durch die Adiabaten-Hypothese stützen (vgl. Nachtrag). Wir sprechen daher die folgende Regel mit allem Vorbehalt und nur als empirische Vermutung aus:

Die Bohr-Nicholsonsche Regel

$$2 \pi p = h$$

gilt nur bei der Wasserstoffmolekel ($\mu = 2$) und ist für einen allgemeinen Ring von $\mu = 2n$ Elektronen, der durch zwei gleiche Atomringe der Elektronenzahl n entstanden ist, zu ersetzen durch die Forderung

$$(79) \quad 2 \pi p = h \sqrt{n}.$$

Eine theoretische Begründung dieses allgemeinen Quantenansatzes wurde nicht versucht.

§ 15. Anhang über die mutmaßliche Konstitution von He.

Debye hat bereits in seiner Arbeit über die Dispersion von H_2 hervorgehoben, daß das Bohrsche Modell von He (zwei in gleichem Abstände um den Kern diametral umlaufende Elektronen) unmöglich richtig sein kann. Einer brieflichen Mitteilung von P. Epstein (Frühjahr 1916) verdanke ich den Hinweis, daß man zu einer besseren Darstellung der Dispersion von He durch folgendes Modell gelangt, das übrigens auch meiner Ableitung¹⁾ der Ritzschen Spektralformel und ihrer Anwendung auf das He-Spektrum zugrunde liegt: von den beiden Elektronen ist eines fest gebunden, in der Nähe des Kernes, das andere lose gebundene läuft auf einem Kreise in verhältnismäßig großem Abstände um den Kern herum.

1) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1916. p. 153.

Das Modell ist dann für optische Zwecke wesentlich identisch mit dem Wasserstoffatom, für welches ich die Dispersionsformel entwickelt habe (Elster und Geitel-Festschrift p. 578). Die beiden für die Dispersion maßgebenden Funktionen f und φ lauten hier einfach

$$f(x) = \frac{(x-2)^2 + 1/2}{(x-1)^2 x(x+2)}, \quad \varphi(x) = \frac{1}{x^2 - 1}.$$

Gl. (7) gibt daraufhin bei der Entwicklung nach Potenzen von

$$x = \frac{s}{\omega}$$

$$n^2 - 1 = \frac{11\pi N e^2}{m \omega^2} \left(1 + \frac{75}{44} x^2 \right) = \frac{11\pi N e^2}{m \omega^2} \left(1 + \frac{75}{44} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega^2 \lambda^2} \right).$$

Man entnimmt daraus für die Koeffizienten A und B der Cauchyschen Dispersionsformel die folgenden Werte:

$$A = \frac{118,8}{\omega^2} \cdot 10^{27}, \quad B = \frac{612}{\omega^2} \cdot 10^{20},$$

$$\left(\frac{B}{A} \right)_{\text{ber.}} = 5,2 \cdot 10^{-7}.$$

Andererseits geben Cuthbertson und Metcalfe¹⁾ für He die folgende empirische Dispersionsformel an:

$$n - 1 = 3,47 \cdot 10^{-5} \left(1 + \frac{2,4 \cdot 10^{-11}}{\lambda^2} \right).$$

Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{B}{A} \right)_{\text{beob.}} = 6,9 \cdot 10^{-7}.$$

Die Übereinstimmung mit dem berechneten Werte ist nicht sehr gut, aber viel besser als bei dem Bohrschen Heliummodell. Durch Vergleich des berechneten und beobachteten Wertes von A ergibt sich

$$\omega = \sqrt{\frac{118,8}{3,47}} \cdot 10^{16} = 5,84 \cdot 10^{16}.$$

Der quantentheoretische Wert von ω für das Wasserstoffatom würde sein

$$\omega = 4,14 \cdot 10^{16}.$$

1) C. Cuthbertson u. E. Metcalfe, R. Soc. Proc. 80. p. 411. 1908.

Auch hier zeigt sich eine ungefähre Übereinstimmung. Wir können also sagen: Das Heliumatom ist in optischer Hinsicht entsprechend der Epsteinschen Bemerkung dem Wasserstoffatom vergleichbar. Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen müßte man dabei auf Störungen des äußeren Elektrons durch das fest gebundene innere schieben. Die chemisch-träge Natur des He-Atoms wird aber durch unser Modell offenbar in keiner Weise wiedergegeben.

Nachtrag bei der Korrektur.

Man kopple zwei gleiche parallel gestellte Ringe (Atome) von je n Elektronen durch einen unendlich langsamen Prozeß zu einem Ringe (einer Molekel) von $2n$ Elektronen. Nach der Adiabaten-Hypothese gelten für einen solchen Prozeß die Gesetze der Mechanik, insbesondere der Flächensatz. Ist p_n das Impulsmoment im Atom, p_{2n} dasjenige in der Molekel, beide berechnet für das einzelne Elektron, so gilt also

$$2n p_{2n} = n p_n + n p_n \quad \text{oder} \quad p_{2n} = p_n.$$

Hierdurch wird die in § 14 als sonderbar bezeichnete Vorstellung von der Persistenz des atomaren Impulsmomentes in dem Molekularverbande gerechtfertigt. Insbesondere ist also der Ansatz $2\pi p = h$ für die H_2 -Molekel dadurch bestätigt und der Einwand 4 von p. 538 für dieses Modell behoben. Dagegen wird das Auftreten von \sqrt{n} in unserer Gl. (79) nur in so weit geklärt, daß die Rolle der atomaren Elektronenzahl n in der molekularen Quantenbedingung verständlich wird, nicht aber diese Quantenbedingung selbst.

Wendet man dieselbe Überlegung auf den Zusammentritt zweier ungleicher Atome (Elektronenzahl n und m der äußeren Ringe) an, so ergibt sich unter Benutzung von (79):

$$(80) \quad (n+m)p_{n+m} = n p_n + m p_m, \quad p_{n+m} = \frac{n\sqrt{n+m} + m\sqrt{m}}{n+m} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Für NO ($n=3$, $m=2$) würde auf diese Weise folgen:

$$p_5 = \frac{3\sqrt{3} + 2\sqrt{2}}{5} \cdot \frac{h}{2\pi} = 1,61 \cdot p_{\text{quant.}}$$

Tatsächlich ergibt sich aus Messungen von Cuthbertson für NO:

$$\omega_{\text{disp.}} = 3,09 \cdot 10^{16}, \quad p_{\text{disp.}} = 1,74 \cdot p_{\text{quant.}}$$

Die Abweichung dieser Zahl von der soeben berechneten (1,74 gegen 1,61) ist nicht größer als die entsprechende Abweichung bei H_2 , vgl. die Tabelle in § 14 (hier 8%, dort 10%).

Somit scheint sich unsere empirische Regel (79) bzw. ihre sinngemäße Verallgemeinerung (80) noch in einem weiteren Falle zu bewähren. Dagegen läßt sie sich, soviel ich sehe, mit den Tatsachen der Röntgenspektren durchaus nicht in Einklang bringen.

Geometrisch bedeutet unsere Regel nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. F. Pauer, daß der Radius a eines Atoms mit n äußeren Elektronen von n unabhängig, also gleich dem Radius des Wasserstoffatoms wäre, in derjenigen Näherung, mit der man die Abschirmung der effektiven Kernladung durch die äußeren Elektronen gegen diese Ladung selbst vernachlässigen darf.

(Eingegangen 2. August 1917.)

**2. Der kritische Weg zur Feststellung
der Existenz einer Atomistik der Elektrizität.¹⁾
(Erörtert an Olkügeln);
von Irene Parankiewicz.**

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Das Gesetz der ganzzahligen Vielfachen. — § 3. Die Einengungsmethode im Gebiete der Elektrizität. — § 4. Untersuchungen am Öl. a) Versuche. b) Die Ladungen. c) Ergebnisse der Einengungsmethode. — § 5. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung.

Einer der charakteristischen Züge der modernen Physik ist das Streben, die atomistische Vorstellung in möglichst viele Gebiete zu übertragen. Materie, strahlende Energie, Magnetismus und Elektrizität sollen nach den heute vielfach geltenden Anschauungen aus einzelnen, diskreten, abzählbaren Individuen, unteilbaren, gleichen Bausteinen oder Atomen bestehen.

Die Materie, der magnetische Zustand und die strahlende Energie sind einem direkten Experimente, durch welches ein einziges ihrer Atome isoliert und messend verfolgt werden könnte, unzugänglich, im Gebiete der Untersuchungen des elektrischen Zustandes haben sich dagegen solche Methoden entwickelt.

Ehrenhaft stellte zu diesem Zwecke sehr kleine geladene materielle Träger her, bestimmte die Größe (Kapazität) der Träger und gleichzeitig die Größe ihrer Ladungen. Er²⁾ erhielt an den kleinen Metallkügeln alle Ladungszustände bis in die Größenordnung 10^{-11} elektrost. Einh. und darunter.

1) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften auszugsweise mitgeteilt.

2) F. Ehrenhaft, Anzeiger VII d. Wien. Ak. d. Wiss. vom 4. März 1909; Wiener Berichte. 119. IIa Mai 1910; Physik. Zeitschr. 11. p. 619. 1910; Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft. 15. p. 1187—1202. 1913; Wiener Ber. 123. p. 55. 1914.

Aus den Messungen Millikans¹⁾ an großen Flüssigkeitsteilchen ergaben sich sodann relativ höhere Ladungen, die dieser Autor als Multipla des von der Theorie statuierten elementaren Quantums $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. deutete.²⁾

Daher scheint zur Lösung dieses Widerstreites die Beantwortung einer Frage hervorragend geeignet, welche an den relativ großen Öltröpfchen, wie sie Millikan beobachtet, bisher noch nicht mit wünschenswerter Exaktheit erwogen wurde, der Frage, ob man überhaupt berechtigt ist, die höheren Ladungen als Vielfache eines theoretisch erwarteten Ladungsquantums bei $4,7 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. anzusehen und dementsprechend die Teilung der höheren Ladungen nach diesem Quantum vorzunehmen.

Nun haben Ehrenhaft³⁾ und Konstantinowsky⁴⁾ an den Ladungen, deren viele schon an sich kleiner sind als das von der Theorie statuierte Quant $4,7 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. ein mathematisch vollkommen abgeschlossenes und in seinen physikalischen Grundlagen einfaches Verfahren erörtert, das über die Berechtigung Aufklärung gibt, jeder der verschiedenen Ladungen, welche dasselbe Partikel beim Umladen hintereinander annimmt, eine bestimmte Vielfachheit ihrer eventuellen Zusammensetzung aus elementaren Quanten zuzuschreiben, d. h. das größte gemeinschaftliche Maß dieser Ladungen aufzusuchen.

Es muß demnach auf diesem, ganz objektiven Wege nicht nur bei kleinen, sondern auch bei großen Elektrizitätsladungen möglich sein, ein solches gemeinschaftliches Maß zu

1) R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 11. p. 1097. Dez. 1910; Phys. Rev. 32. Nr. 4. April 1911; Physik. Zeitschr. 14. p. 796—812. 1913; Phys. Rev. 2. Nr. 2. August 1913; Ann. d. Phys. 50. p. 729—768. 1916; Phys. Rev. 8. Nr. 6. p. 595. 1916.

2) Unter den von Millikan publizierten Ölparkeln befindet sich nur ein einziges (R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 50. p. 760. 1916. Tab. II), das unmittelbar nach seiner Erzeugung eine Ladung von der Größenordnung $4,75 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. trug; auch sehr selten (4—5mal) kommen bei Millikan Ladungen vor, die dem doppelten oder dem dreifachen Elementarquantum gleich sein sollten. Sonst beruhen die Schlüsse dieses Autors auf Messungen von Ladungen, die bis 130mal größer sind, als das vermutete elementare Quant der Elektrizität.

3) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. 123. (IIa) p. 75—82. 1914; Physik. Zeitschr. 16. p. 227. 1915.

4) D. Konstantinowsky, Wiener Ber. 123. (IIa) p. 1708. 1914; Ann. d. Phys. 48. p. 57. 1915.

bestimmen und auf diesem Wege Schlüsse über die Konstitution der Elektrizität zu machen.

In vorliegender Arbeit soll nun versucht werden:

1. Das *allgemeine* kritische Verfahren zu erörtern, welches auf jedes Gebiet, wo Atomistik konstatiert werden soll, anwendbar ist und welches jeder Größe des betreffenden Gebietes eine Zahl zuordnet, die im Falle der Atomistik — worüber die Methode in gewissem Grade auch entscheiden müßte — als Vielfachheit der Zusammensetzung dieser Größe aus den elementaren Quanten aufgefaßt werden kann.

2. Die Methode im Speziellen auf das Gebiet der Elektrizität anzuwenden.

Die erste Frage, die Bestimmung der Vielfachheit der Zusammensetzung, fällt mit der strengen Formulierung des Gesetzes der ganzzahligen Vielfachen (relative Atomistik) zusammen.

Die Versuche auf dem Gebiete der Elektrizität werden so zu führen sein, daß ein Mangel an Kritizismus bei der Feststellung der Atomistik der Elektrizität — falls ein solcher den bisherigen Untersuchungen an großen Materieteilchen anhaften sollte — zum Vorschein kommen müßte. Als zu untersuchende Materie wurde aus diesem Grunde Öl, das von Millikan als für Bestimmungen des Elementarquantums besonders geeignet bezeichnet wurde, gewählt. Die Versuche werden vielleicht um so mehr Interesse in Anspruch nehmen dürfen, als es sich beim Öl¹⁾ um jene einzige Substanz handelt, an welcher das Elementarquantum mit erreichbarster Präzision bestimmt worden sein soll — an anderen Materialien gelang dies nicht —, obwohl die genauere Diskussion auch hier gezeigt hat, daß diese Versuche an Öltröpfchen keineswegs untereinander übereinstimmende Resultate geliefert haben.²⁾

1) E. Regener, *Physik. Zeitschr.* 12. p. 135. 1911; H. Fletcher, *Physik. Zeitschr.* 12. p. 202. 1911; *Phys. Rev.* 33. August 1911; *Phys. Rev. N. S.* 4. Nr. 5. Nov. 1914; *Physik. Zeitschr.* 16. p. 316. 1915; F. C. Eyring, *Phys. Rev.* p. 412. 1915; A. Schidlof u. M^{lle}. Murzynowska, *Arch. Sc. phys. nat.* 15. Nov.-Dez. 1915; A. Schidlof u. A. Targonski, *Physik. Zeitschr.* 17. p. 376. 1916.

2) In allen diesen Arbeiten wurden größere Ladungen durch willkürliche Repartitionszahlen als Multipla des vorausgesetzten Elektrons dargestellt. Schon I. Roux (*Ann. chim. phys.* 8. p. 60—123. 1913) hat aber hervorgehoben, daß dieser Weg keine präzise Methode zur Bestimmung

§ 2. Das Gesetz der ganzzahligen Vielfachen.

Ist ein Gebiet atomistisch aufgebaut, so sind alle seine Größen Multipla desselben Atoms, d. h. jeder Größe ordnet sich eine ganze Zahl als ihre Vielfachheit zu, und mehrere Größen müssen sich wie diese ganzen Zahlen verhalten; und umgekehrt: soll in irgendwelchem Gebiete die Atomistik konstatiert werden, so muß man zunächst untersuchen, ob sich jede in der Nähe des vermuteten Quantes gemessene Größe desselben als Multiplum einer kleineren nach der Beziehung:

$$a = n a$$

darstellen läßt. Offenbar werden die Schlüsse um so weniger verläßlich, je größer die Zahlen n sind. Die Existenz einer solchen ganzen Zahl n , der Vielfachheit, ist eine notwendige,

von e bildet. So hat z. B. Regener, dessen Versuchsanordnung am meisten an die von Ehrenhaft benützte erinnert, Werte der Ladungen gefunden, die er „zwanglos“ zu repartieren versuchte. Daß dies aber nicht gelungen ist, zeigt z. B. die Tatsache, daß er in $5,72 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. ein Elektron, in $9,54 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. zwei Elektronen erblicken mußte; die Differenz dieser beiden Zahlen beträgt aber 3,82. Schidlof und Murzynowska eliminieren einfach jene Messungen, die keine Übereinstimmung mit dem erwarteten Quanten zeigen (L. c. Extrait p. 24 . . . nous avons écarté celles . . . qui montraient des anomalies trop manifestes), indem sie alle Partikel, deren Ladungen Abweichungen von dem theoretischen $4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. aufweisen, als Staub ansprechen oder die Abweichungen eventuellen, unbestimmten Veränderungen der Gestalt bzw. der Dichte der Partikel zuschreiben (l. c. Extrait p. 20 . . . peut être due à des poussières ou à toute autre cause qui . . . a pu modifier la masse ou la forme de la goutte). Millikan (Physik. Zeitschr. 1910. p. 1105 u. 1107), Fletcher (Phys. Rev. 33, p. 93. 1911) und Eyring (Phys. Rev. 1915. p. 413) geben zwar in ihren Publikationen ausdrücklich an, durch die Art ihrer Reinigungsanordnung Staub von den zur Messung gelangenden Partikelchen auszuschließen; F. Ehrenhaft (l. c. 1914) und F. Zerner (Physik. Zeitschr. 16. p. 10. 1915 und 17. p. 165. 1916) wiesen nach, daß auch unter den von Millikan, Fletcher, Eyring gemessenen Ladungen sich solche vorfinden, welche mit dem von diesen Autoren angegebenen Elementarquantum im Widerspruche sind, wenn man die von ihnen nach den Widerstandsgesetzen errechneten Ladungen nach der Theorie der Brownischen Bewegung rechnet und umgekehrt. Nunmehr (l. c. p. 751. 1916) sucht Millikan nach 2 Jahren die Partikel, deren Ladungen zwar vorher zur Ermittlung des von ihnen angegebenen Quanten mitverwendet worden waren, an welchen jedoch Ehrenhaft-Zerner die erwähnten Unterschreitungen und Abweichungen feststellen konnten, als Staub hinzustellen und diese so nachträglich aus den Messungen zu eliminieren.

wenn auch nicht hinreichende Bedingung für die Existenz einer Atomistik des Gebietes; denn die Tatsache allein, daß eine Größe a als Multiplum einer kleineren a darstellbar ist, hat noch nichts an sich, was zur Annahme zwingen würde, daß dieses a ein unteilbares Atom ist. Bestimmt man aber für eine ganze Reihe von Größen a_i desselben Gebietes die Zahlen n_i , und führen die Beziehungen

$$a_1 = n_1 a$$

$$a_2 = n_2 a$$

$$\dots$$

$$a_p = n_p a$$

immer zu dem gleichen a , so ist es, da alle a aus demselben kleinsten a aufgebaut zu sein scheinen, wahrscheinlich, daß sie atomistisch aufgebaut sind. Soll a die Eigenschaft eines Atomes zugeschrieben werden, so darf es nie vorkommen, daß irgendwelche Größe des Gebietes sich nicht als ein Multiplum von a darstellen läßt. Erst die Erfüllung dieser Bedingung durch eine reiche empirische Erfahrung ist zur Annahme einer atomistischen Struktur des Gebietes hinreichend.

Aus der Beziehung

$$n_i = \frac{a_i}{a} \quad i = 1, 2, \dots, p$$

geht hervor, daß sich die Zahlen n_i um so genauer ergeben werden, je genauer die Größen a_i bestimmt sind.

Man wird sich mit Vorteil einer Methode bedienen, welche die eventuellen Vielfachheiten kritisch zu bestimmen gestattet, und wird jede zu untersuchende Größe zwischen zwei möglichst enge und von Beobachtungsfehlern freie Grenzen einschließen!

Auf diesem Wege erhält man Ungleichungen von der Form:

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} g_1 < a_1 < g_2 \\ h_1 < a_2 < h_2 \\ \dots \\ k_1 < a_p < k_2 \end{array} \right.$$

Läßt sich auf Grund der im Ungleichungssystem (I) experimentell gegebenen Bedingungen eine fortlaufende Proportion ganzer Zahlen;

$$a_1 : a_2 : \dots : a_p = n_1 : n_2 : \dots : n_p$$

bestimmen, so können dieselben als mögliche Vielfachheiten der Größen a_i gedeutet werden.

Es fällt also die Feststellung der Existenz der notwendigen Bedingung für die atomistische Struktur der Größen a_i , d. h. die Bestimmung der ganzen Zahlen, die im Falle einer Atomistik den betreffenden Größen als ihre Vielfachheiten zugehören müßten, mit nachfolgender Aufgabe zusammen: Es ist für eine Reihe von unbekannten Größen, von denen jede zwischen zwei experimentell gegebenen Grenzen liegt, eine fortlaufende Proportion ganzer Zahlen zu bestimmen.

Dieses Problem läßt sich zahlentheoretisch mit Hilfe der Fareyschen Reihen und im Falle $n = 3$ mit Hilfe der räumlichen Gitterpunkte¹⁾ — worüber in der Wiener Akademie ausführlich berichtet wurde — immer insofern lösen, als sich immer unendlich viele Verhältnisse ganzer Zahlen finden lassen, welche, den Proportionen entsprechend, den Ungleichungen (1) genügen und zwar unabhängig davon, ob das Gebiet atomistisch aufgebaut ist oder nicht. Jede dieser ganzen Zahlen könnte zunächst im Falle der atomistischen Struktur des Gebietes als Vielfachheit der betreffenden Größe aufgefaßt werden.

Inwiefern aus dieser rechnerisch an den behandelten Größen immer ausführbaren Repartition auf die reale Atomistik derselben geschlossen werden kann, soll im Gebiete der Elektrizität erörtert werden.

§ 3. Die Einengungsmethode im Gebiete der Elektrizität.

Die Einengungsmethode der elektrischen Ladungen wurde von Ehrenhaft²⁾ und Konstantinowsky³⁾ eingeführt. Sie soll hier noch einmal auseinandergesetzt werden.

Die Messung besteht in der Bestimmung einer Spannung, bei welcher ein geladenes Partikel im elektrischen Felde gerade noch steigt bzw. fällt.

Ist die Ladung des Partikels e , mg sein Gewicht, \mathcal{E} Feldstärke, bei welcher es der Schwere entgegen von den elektrischen Kräften in die Höhe gezogen wird, so ist

$$e \mathcal{E} > mg.$$

Verkleinert man die Spannung an den Kondensatorplatten, so wird schließlich jene Feldstärke erreicht, bei welcher das

1) F. Klein, „Ausgewählte Kapitel der Zahlentheorie“. 1895. Einleitung.

2) F. Ehrenhaft (l. c. 1914).

3) D. Konstantinowsky (l. c. 1914).

Partikel gerade fällt, d. h. die wirkende Kraft des elektrischen Feldes ist kleiner als die der Schwere:

$$e \mathcal{E} < mg.$$

Damit ist die Ladung e zwischen zwei Grenzen eingeschlossen:

$$(2) \quad \frac{mg}{\mathcal{E}_s} < e < \frac{mg}{\mathcal{E}_f}.$$

Werden nun nach dieser Methode alle Ladungen desselben Partikels, die ihm durch das mehrmalige Umladen aufgezwungen werden, ermittelt, so erhält man eine Reihe von Ungleichungen von der Form:

$$\frac{mg}{\mathcal{E}_i} < e_i < \frac{mg}{\mathcal{E}_f}, \quad i = 1, 2, \dots, p,$$

die dem System (1), p. 555, entsprechen.

Die Vielfachheitszahlen n_i werden gefunden, indem man das Verhältnis zweier Ladungen etwa durch die Ungleichungen

$$\frac{\mathcal{E}_f}{\mathcal{E}_i} < \frac{e_i}{e_n} = \frac{n_i}{n_n} < \frac{\mathcal{E}_n}{\mathcal{E}_f}$$

bestimmt; die Grenzen enthalten das Gewicht mg des Partikels nicht mehr. Die Bestimmung ist demnach zufolge der Eigenart der Grenzen von jedem Experimentalfehler unabhängig. Für diese p hintereinander folgenden Ladungen eines Partikels lassen sich immer fortlaufende Proportionen:

$$e_1 : e_2 : e_3 : \dots : e_p = n_1 : n_2 : \dots : n_p$$

bestimmen¹⁾. d. h. man kann die Beziehung

$$\frac{e_i}{n_i} = \varepsilon = \text{Constans}$$

1) Für die fortlaufende Proportion wird sich eine unendliche Zahl von Gruppen der Verhältniszahlen ergeben. Für die Frage der Grenzen der Möglichkeit einer Atomistik kommen nur die kleinsten n in Betracht; übrigens hat Konstantinowsky (l. c. p. 1711. 1914) ein Kriterium angegeben, nach welchem die Bestimmung der Zahlen n_i keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Aus den Einengungsbeziehungen (2) folgt nämlich für p -Ladungen desselben Partikels:

$$\left. \begin{array}{c} \frac{1}{n_1 V_1^s} \\ \frac{1}{n_2 V_2^s} \\ \dots \\ \frac{1}{n_p V_p^s} \end{array} \right\} < \mu < \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{n_1 V_1^f} \\ \frac{1}{n_2 V_2^f} \\ \dots \\ \frac{1}{n_p V_p^f} \end{array} \right.,$$

wobei $\mu = \frac{s}{800dmg}$ (d die Kondensatorplattendistanz) eine für dasselbe Partikel konstante Größe bedeutet. Diese p -Ungleichungen müssen gleich-

rechnerisch immer auf unendlich viele Arten konstruieren. Es ergibt sich für alle Ladungen desselben Teilchens vollkommen unabhängig davon, ob sie atomistisch aufgebaut sind oder nicht, eine unendliche Menge solcher Zahlen ε' , aber

zeitig bestehen. Nur jene Zahlen n , welche diesem Kriterium genügen, dürfen als eventuelle Vielfachheiten der gemessenen Ladungen angesehen werden, alle anderen sind mit den durchgeführten Messungen im Widerspruch.

Die bisher übliche Methode der Bestimmung von Schwebespannungen (vgl. E. Meyer u. W. Gerlach, *Ann. d. Phys.* **45**, p. 177. 1914; **47**, p. 227. 1915; **48**, p. 718. 1915) oder Steiggeschwindigkeiten (Millikan) ergab Messungen, welche zwar nicht auf eine so einfache ganzzahlige Vielfachheit der beobachteten Ladungen wie dies die betreffenden Autoren deuteten, zu schließen gestatteten, man nahm jedoch stillschweigend an, daß diese Abweichungen auf die unvermeidlichen Meßfehler zurückzuführen seien und unterteilte die gemessenen Ladungen derart, daß sie im Mittel wieder auf das erwartete Quant führten, indem man die entstehenden Abweichungen bis zu 70 Proz. (vgl. D. Konstantinowsky, *Ann. d. Phys.* **49**, p. 889. 1916) als Beobachtungsfehler vernachlässigte.

Daß dieser Vorgang unstatthaft war, beweisen die Messungen nach der Einengungsmethode, denn nach ihr werden Spannungen bestimmt, welche vom Beobachtungsfehler frei sind, da sie dem Experimente nach mit Sicherheit als kleiner bzw. größer als die Schwebespannungen anzusehen sind: die Schwebespannung kann nur zwischen ihnen liegen. Die Einengungsmethode umgeht also den Beobachtungsfehler, der den Messungen der Schwebemethode als Unsicherheit anhaftete; ihre Resultate müssen daher als vollkommen sicher gelten. Vielfachheitszahlen, welche mit den erhaltenen Ungleichungen nicht im Einklange sind, Ladungen, welchen Schwebespannungen entsprechen, die nicht in das Intervall der beobachteten Grenzspannungen fallen, müssen als willkürliche Annahmen angesehen werden, welche den durchgeführten Experimenten nicht nur nicht entspringen, sondern mit ihnen im Widerspruche stehen.

Ich kann es daher nur auf ein Mißverstehen des Wesens der Einengungsmethode zurückführen, wenn z. B. A. Targonski (*La question des sous-électrons*, *Arch. Sc. phys. nat.* **41**, März—Mai 1916, p. 37) statt der von Konstantinowsky (l. c. p. 1740. 1914) gemessenen Einengungsspannungen bei den Part. Nr. 4 und Nr. 7 Schwebespannungen annimmt, die nicht in das Intervall der Grenzspannungen fallen, in der Absicht, die gemessenen Ladungen auf diese Weise eher durch Quanten der von ihm erwarteten Art auslegen zu können.

Entbehrte diese Art der Auswertung der nach der Methode der Schwebespannungen erhaltenen Ergebnisse bereits einer näheren Begründung, so muß sie für den Fall der Einengungsmethode geradezu als willkürlich und unzulässig bezeichnet werden, während die von Konstantinowsky angegebenen Zahlen durch die Versuche begründet und die einzig berechtigten sind.

nur eine größte Ladung ε , die als Baustein von allen e_i aufgefaßt werden kann. Dieses ε — das größte gemeinschaftliche Maß der Ladungen desselben Partikels — ist die obere Grenze einer eventuellen Elementarladung; denn es existiert keine Ladung

$$e' > \varepsilon,$$

aus welchen die Ladungen dieses Partikels aufgebaut werden könnten.¹⁾

Die Möglichkeit der Existenz einer kleineren elementaren Ladung ist dagegen nicht ausgeschlossen.

Die Einengungsmethode bestimmt demnach für jede Ladung die eventuelle Mindestvielfachheit und damit auch die obere Grenze der noch zulässigen eventuellen Elementarladung.

Auf Grund dieser Beweisführung kann man daher nur folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn alle an verschiedenen Partikeln gemessenen Ladungen dasselbe ε zulassen, und wenn sich bei keiner elektrischen Ladung eine Größe, die kleiner als ε wäre, vorfindet, so kann dieses ε mit großer Wahrscheinlichkeit als Atom der Elektrizität aufgefaßt werden.

Die Einengungsmethode würde es gestatten, eine solche Atomistik der Elektrizität an entsprechend kleinen Ladungen zu erkennen.

2. Ergeben sich aber für verschiedene Partikel verschiedene ε , so kann man mit Sicherheit nur behaupten, daß die Atomistik der Elektrizität in der der Methode zugänglichen Größenordnung ausgeschlossen ist.

Es muß aber nochmals betont werden, daß die bloße Anwendung der Methode auf ein gewisses Gebiet keineswegs mit der Notwendigkeit der Existenz einer Atomistik dieses Gebietes verknüpft ist; denn die Methode gestattet es *immer*, und zwar unabhängig davon, ob das Gebiet atomistisch ist oder nicht, Zahlen n_i und ε zu bestimmen.

Um zu entscheiden, welche von den eben erörterten Möglichkeiten im Falle der Elektrizität vorliegt, sollen an Ölkügelchen, an welchen Millikan die reale Existenz des Elektrizitätsatoms nachgewiesen zu haben glaubt, Erfahrungen gesammelt werden.

1) Ein anderes ε wäre mit dem in der Anmerkung p. 557 erörterten Kriterium unverträglich.

§ 4. Untersuchungen am Öl.

a) Versuche.

Die Messungen an Olivenöltröpfchen wurden mit der Versuchsanordnung von Ehrenhaft¹⁾ ausgeführt. Als Beobachtungsoptik diente ein Mikroskop (Apertur 0,8, Okular 12 von Zeiss). Um einen Vergleich mit der Millikanschen Beobachtungsart zu gewinnen, hatte ich die Ölpartikel auch in einem großen Kondensator durch ein Fernrohr²⁾ (Objektiv Achromat, Durchmesser 28 mm, Brennweite 10 cm) beobachtet. Es ergab sich, daß die zu geringe Schärfe, die Verschwommenheit des Bildes, das helle Gesichtsfeld und die große Tiefenverstellung³⁾ bedeutende Nachteile der Millikanschen Art der Beobachtung bilden, wie dies auch mehrere Autoren bereits angegeben haben.⁴⁾

Die Öltröpfchen wurden in Luft beobachtet, die durch Vorlagen aus Watte, Glaswolle und H_2SO_4 gereinigt war. Vor jedem Zerstäuben des Öles wurde ein Strom der gereinigten Luft durch den Kondensator geblasen; das Gesichtsfeld des Mikroskopes blieb dabei, auch bei der Untersuchung mit Objektiven hoher numerischer Apertur, *optisch vollkommen leer*. Der zum Zerreißen von Öl verwendete *Luftstrom enthielt also keine materiellen Teilchen*. Erst nach dieser Durchprüfung des Gesichtsfeldes wurde das Öl zerstäubt. Die Partikel erscheinen im Mikroskop als helle Pünktchen auf dunklem Hintergrunde. Die großen lichtstarken Tropfen fallen rasch und zeigen gar keine Brownsche Bewegung; die mittleren, lichtschwächeren, weisen meßbare Brownsche Bewegung auf, während die kleinsten wegen Lichtschwäche und relativ starker Brownscher Bewegung nur schwer beobachtet werden können. Die Partikel lassen sich auf den ersten Blick von den metal-

1) F. Ehrenhaft (l. c. 1914) bzw. neuerdings Anzeiger 4 der Wiener Akademie der Wissenschaften vom 3. Februar 1916.

2) Nach den Angaben von Millikan, Physik. Zeitschr. 14. p. 799. 1913; Phys. Rev. 2. p. 115. 2. August 1913.

3) Millikan gibt an (l. c.), daß eine Verstellung um $\frac{1}{2}$ mm das Bild verwischt; bei dem Ehrenhaftschen Beobachtungssystem tritt das schon bei einer Drehung der Mikrometerschraube um 1 bis 2 Grade ein, während erst die ganze Umdrehung derselben $\frac{1}{4}$ mm gibt.

4) A. Schidlof und A. Targonski, Physik. Zeitschr. 17. p. 316. 1916.

lischen Teilchen¹⁾ unterscheiden; es fehlt ihnen der Metallglanz, ihre Farbe besitzt einen gelblichen, durchscheinenden Ton. Durch das mechanische Zerreißen wird zwar nicht jene Feinheit der Zerteilung erreicht, bei welcher die Resonanzfarben der Einzelpartikel auftreten könnten²⁾; es ist aber auch nicht Zweck dieser Untersuchung, die Öltröpfchen des feinsten Verteilungszustandes zu behandeln, denn es sollen gerade Öltröpfchen von jener Größenordnung, auf welcher Millikans Schlüsse beruhen, untersucht werden.

b) Die Ladungen.

Aus der in Luft als widerstehendem Medium gemessenen Fallgeschwindigkeit im Gravitationsfelde und aus der Steiggeschwindigkeit des Partikels im elektrischen Felde ergibt sich nach dem Gesetze von Stokes-Cunningham³⁾ Halbmesser a und Ladung e des Öltröpfchens aus den Formeln:

$$a = -\frac{A l}{2} + \sqrt{\left(\frac{A l}{2}\right)^2 + \frac{9 \mu v_f}{2 \sigma g}},$$

$$e = \frac{6 \pi \mu (v_f + v_s) a}{\mathfrak{E} \left(1 + \frac{A l}{a}\right)}.$$

A ist dabei ein Korrektionsfaktor, dessen Wert der Theorie nach zwischen 0,815 und 1,63 liegt.⁴⁾

1) F. Ehrenhaft, „Zur Physik des Millionstel Zentimeters“, Physik. Zeitschr. 18. p. 352. 1917.

2) Diesbezüglich unterscheiden sich die Ölpartikel auch von den anderen dielektrischen Teilchen, z. B. von den durch Verdampfung hergestellten Schwefel- oder Selen-Kügelchen, deren typische Resonanzfarben ich in der Physik. Zeitschr. 18. p. 567 1917 beschrieben habe.

3) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. A. 88. p. 357. 1910.

4) Millikan (l. c. 1913) setzt die Existenz des Elementarquantums $e = 4,78 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. zunächst voraus, berechnet mit Hilfe dieses Wertes die Radien der Partikel und bestimmt dann graphisch für alle Partikel jenen Koeffizienten $A = 0,874$, der alle gemessenen Ladungen als Multipla von $4,77 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. darzustellen gestattet. Auch Schidlof ist gezwungen bei seinem Verfahren (ce qu'on ne peut faire qu'en admettent à priori l'existence de la charge élémentaire . . . l. c. Extrait p. 9) die Existenz eines unteilbaren konstanten Elementarquantums vorauszusetzen und bestimmt rechnerisch einen geeigneten Koeffizienten A .

Es ist nach den Erörterungen dieser Arbeit überflüssig, eigens zu betonen, daß solche Wege nicht kritisch sind. Setzt man die Atomistik, um deren Nachweis es sich erst handelt, voraus, und trägt man diese

Die Werte der Radien und der Ladungen für den Grenzfall $A = 0,815$ können als vollkommen zuverlässig angenommen werden, wie dies einerseits die experimentellen auf mechanischen Grundlagen beruhenden Untersuchungen von M. Knudsen und S. Weber¹⁾ und Mc Keehan²⁾ beweisen, welche vollkommen unabhängig von der Frage des Elementarquantums vorgenommen wurden, andererseits hat Ehrenhaft auch einen von den mechanischen Effekten unabhängigen Weg gewiesen, der aus der Farbe des von kleinen Partikeln infolge der optischen Resonanz zerstreuten Lichtes die Größe derselben zu bestimmen gestattet. Die so erhaltenen Werte der Radien stimmen bei den Metallen [Gold³⁾, Quecksilber⁴⁾, Silber⁵⁾] und Dielektrizit⁶⁾ mit den aus dem Stokes - Cunninghamschen Widerstandsgesetze für $A = 0,815$ erschlossenen vollkommen überein. In dieser Arbeit sind demnach die Radien und die Ladungen der Ölpartikel nur mehr für dieses Widerstandsgesetz angegeben.

Entsprechend ihrer Größe (Kapazität), welche in das Intervall $2-9 \cdot 10^{-5}$ cm (Radien) fällt, tragen die zu vorliegenden Versuchen herangezogenen Ölkugeln im allgemeinen auch höhere Ladungen als dies beispielsweise an den Metallkügelchen, deren Radien ca. 10mal kleiner sind, konstatierbar ist. Ein Vergleich der in Tab. I⁷⁾ (Kolonnen 3, 6, 9 u. 12) verzeichneten Ladungen, die teils solche Ladungen darstellen, welche die Öltröpfchen unmittelbar nach der Erzeugung trugen, teils aber solche, welche den Kügelchen durch Ionisierung des umliegenden Gases erteilt wurden, lehrt, daß auch an Ölkügelchen alle Werte der Ladungen vertreten sind; betont möge werden, daß auch an Kügelchen dieser Größenordnung Werte vorkommen,

Annahme in den Rechnungsgang, der zur Ladungsbestimmung dient, bereits hinein, so ist es vollkommen klar, daß im Resultate eine Atomistik vorgetäuscht werden kann. Auch die neuerdings in *Phil. Mag.* 34. 1917 publizierte Abhandlung Millikans bringt keine neuen Gedanken vor.

1) M. Knudsen u. S. Weber, *Ann. d. Phys.* 36. p. 981. 1911.

2) Mc Keehan, *Physik. Zeitschr.* 12. p. 707. 1911.

3) F. Ehrenhaft, *Physik. Zeitschr.* 15. p. 952. 1914.

4) F. Ehrenhaft, *Physik. Zeitschr.* 16. p. 227. 1915.

5) G. Laski, *Wiener Akad. Ber.* 126 (IIa), 1917; *Ann. d. Phys.* 53. p. 1. 1917.

6) I. Parankiewicz, (l. c.).

7) Die Publikation der ausführlichen Messungsprotokolle erfolgt in den Berichten der Wiener Akademie der Wissenschaften.

Tabelle I.

Nr.	Radius $a \cdot 10^6 \text{ cm}$	Ladung $e \cdot 10^{10}$	Nr.	Radius $a \cdot 10^6 \text{ cm}$	Ladung $e \cdot 10^{10}$	Nr.	Radius $a \cdot 10^6 \text{ cm}$	Ladung $e \cdot 10^{10}$	Nr.	Radius $a \cdot 10^6 \text{ cm}$	Ladung $e \cdot 10^{10}$
32	24,25	+ 13,63	9	47,43	+ 6,36	47	60,85	- 6,29	42	76,50	+ 5,94
25	25,62	- 8,59	27	48,23	- 12,75	18	61,70	- 19,56			- 50,70
8	29,68	+ 8,90			- 20,00			- 10,11			- 35,55
21	30,48	+ 7,82	11	49,71	+ 5,78	29	63,15	+ 17,18	45	76,67	+ 23,24
48	30,61	- 13,80			+ 6,11			- 70,70			- 29,03
22	32,69	- 47,00	12	51,56	- 23,65			- 30,85	31	78,80	+ 11,61
35	34,26	- 9,18			- 16,43	24	64,16	- 37,20			+ 16,55
10	34,74	- 15,55			- 34,25			- 45,28			- 17,05
14	36,36	- 2,41	30	52,00	- 16,45			- 17,92			- 23,15
20	36,48	- 19,42			+ 25,87			- 38,48			- 11,49
43	36,69	+ 5,62	7	54,30	+ 44,28	33	64,37	- 10,55			- 46,03
36	37,15	- 8,55	41	54,30	- 5,44			- 21,70			- 59,85
26	39,30	- 11,26	28	54,30	- 7,76			- 39,40			- 29,80
		- 7,18	3	56,85	+ 5,52			- 27,74			- 36,80
44	39,32	+ 12,42	40	57,82	+ 5,60	17	69,10	+ 5,60			- 42,35
		- 6,47			+ 28,68	5	72,71	- 6,40	38	79,30	- 48,30
23	39,83	- 22,60			+ 32,30	4	72,83	+ 6,62			- 17,30
2	44,50	- 17,85			+ 10,82	16	72,83	- 16,98	6	84,53	- 23,70
13	46,55	+ 10,89	34	57,83	+ 11,48			- 11,69	39	93,68	- 51,50
		- 11,64	46	59,00	- 17,30	19	75,06	+ 12,35			- 95,50
		+ 5,62			- 31,65	1	75,58	- 5,57			
						37	76,18	- 5,58	15	94,53	+ 56,80

Tabelle II.

Nr.	Aufgefangene Ladung $e \cdot 10^{10} \text{ e. st. E.}$	Nr.	Aufgefangene Ladung $e \cdot 10^{10} \text{ e. st. E.}$	Nr.	Aufgefangene Ladung $e \cdot 10^{10} \text{ e. st. E.}$
26	+ 4,08	46	+ 14,35	45	- 52,27
44	- 18,89	18	+ 9,45	31	+ 4,94
13	- 22,53	29	- 87,88		- 33,60
	+ 17,26		+ 39,85		- 6,10
27	+ 7,25	24	- 9,08		+ 11,66
11	- 0,33		+ 27,36		- 34,54
12	+ 7,22		- 20,56		- 13,82
	- 17,82	33	- 11,18		+ 30,05
30	+ 42,32		- 17,70		- 7,00
40	+ 23,08		+ 11,66		- 5,55
	+ 3,62	16	+ 5,29	38	+ 31,00
	- 21,48	42	- 56,64	39	+ 44,00
			+ 15,15		

die kleiner sind als das von der Theorie als kleinstmöglichstes Quant statuierte $e = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ e. st. E.}$ (Partikel Nr. 14).

Um der Frage nach der Größe eines möglichen Elektrizitätsatoms noch weiter auf den Grund zu gehen, kann man

Differenzladungen *verschiedener* Tröpfchen bilden; es erscheint jedoch im Hinblick auf die erörterten Vorteile der Einengungsmethode richtiger, verschiedene Ladungen, die jeweils an denselben Probekörpern zur Messung gelangen, zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde eine größere Anzahl von Ölkugeln nach dem bekannten Verfahren umgeladen. Tab. II enthält die Differenzen der Ladungen, die auf diese Weise an denselben Ölkügelchen entstanden sind.

Bei dem Partikel Nr. 40 beträgt z. B. die Differenz der zweiten und dritten Ladung $3,62 \cdot 10^{-10}$ e. st. E., bei Partikel Nr. 31 die Differenz der dritten und vierten Ladung $6,10 \cdot 10^{-10}$ e. st. E., die Differenz der achten und neunten Ladung desselben Partikels $7,0 \cdot 10^{-10}$, der neunten und zehnten Ladung $5,55 \cdot 10^{-10}$ e. st. E., es sind demnach auch Ladungssprünge aller Größen vorhanden; es erhellt also, daß auch auf diesem Wege das von der Theorie geforderte Quant $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. an Ölkügelchen nicht festgestellt werden kann.¹⁾

1) Für einige Partikel, für welche bis 100 Einzelmessungen für Fall- und Steigzeiten vorliegen, wurden die Produkte Nmg und Ne , welch letzteres bekanntlich dem Grammäquivalente der Elektrolyse $290 \cdot 10^{12}$ e. st. E. gleich sein sollte, aus der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung berechnet. (Bezüglich der Methode der Berechnung sei auf E. Weiss, Wiener Akad. Ber. 120. p. 1021. 1911 verwiesen.)

Setzt man bei dieser Berechnungsart, welche in ihren Voraussetzungen von der Form und Dichte der Probekörper unabhängig ist, nachträglich Kugelgestalt und Dichte des Öles sowie die Loschmidtsche Zahl $N = 60,6 \cdot 10^{22}$ voraus, so kann man auf die Größe des kugelförmigen Probekörpers schließen. In folgender Tabelle sind die gewonnenen Resultate zusammengestellt:

Nr. des Partikels	$Ne \cdot 10^{-12}$ e. st. E.	Bei Umladung aufgefangene Menge $Ne \cdot 10^{-12}$ e. st. E.	Ladung $e \cdot 10^{10}$ e. st. E.		Radius $a \cdot 10^6$ cm	
			aus der Brownschen Bewegung	aus dem Widerstandsgesetze	aus der Brownschen Bewegung	aus dem Widerstandsgesetze
1	$177,2 \pm 23,46$	$\left. \begin{array}{l} 303 \\ 743 \end{array} \right\}$ $191,9 \pm 76,0$ $\pm 39,6$	$2,92 \pm 0,39$	5,57	60,98	75,58
12	990		16,34	23,65	45,54	51,56
	687		11,85	16,43		
	1430		23,60	34,25		
18	$397,5 \pm 76,0$	$\left. \begin{array}{l} 303 \\ 743 \end{array} \right\}$ $191,9 \pm 76,0$ $\pm 39,6$	$6,56 \pm 1,26$	19,56	42,85	61,70
	$205,6 \pm 39,63$		$3,39 \pm 0,65$	10,11		
21	$90,4 \pm 16,25$		$1,49 \pm 0,25$	7,82	17,62	30,48
28	$169,7 \pm 39,5$		$2,8 \pm 0,65$	7,76	38,65	54,30

c) Die Ergebnisse der Einengungsmethode.

Einige Partikel wurden öfters umgeladen und für jede ihrer Ladungen

1. die Steigzeiten im elektrischen Felde,
2. die Einengungsgrenzen bestimmt.¹⁾

Dies Verfahren gestattet sowohl die Berechnung jeder absoluten Ladung auf Grund der Steig- und Fallzeiten allein, als auch nach den Erörterungen § 2 und 3 die objektive Bestimmung der zu dieser Ladung eventuell zugehörigen kleinsten Vielfachheit. Tab. III p. 566 gibt die Übersicht solcher Partikel.

Aus dieser Tabelle ist folgendes ersichtlich:

1. Den Ladungen, die, willkürlich repartiert, ein Multiplum eines Elementarquantums bei $4,8 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. vortäuschen könnten, mußten durch die Auswägung viel kompliziertere Zahlen als experimentell begründete Vielfachheiten zugewiesen werden. So enthält z. B. die Ladung $e_1 = 48,8 \cdot 10^{-10}$ des Partikels Nr. 38, die man bei unkritischer Untersuchung als zehnfaches Elementarquantum deuten würde, in Wirklichkeit zumindest 22 Quanten. Das mit den Versuchsergebnissen verträgliche größte gemeinschaftliche Maß ε der Ladungen, welche dieses

Es ergeben sich also für die Radien der Ölpartikel Werte, welche *kleiner* sind als die aus dem Widerstandsgesetze folgenden. Dies Resultat stimmt vollkommen überein mit den Schlüssen, die F. Zerner aus Millikans Zahlenmaterial gezogen hat (vgl. Physik. Zeitschr. 16. p. 10 und 17. p. 165), während sich an den Metallpartikeln die Abweichung bekanntlich nach der entgegengesetzten Richtung ergibt. Die Werte für Ne stimmen auch an den Öltröpfchen keineswegs mit der Ladung des Grammäquivalentes überein; dabei sind die Abweichungen größer als die möglichen Fehlergrenzen (E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 16. p. 289. 1915). Man muß also, auch wenn man den Berechnungen die Theorie der Brownschen Bewegung zugrunde legt, die Existenz von Werten für Ne zugeben, die bereits der Hälfte (Partikel Nr. 28) oder nur dem dritten Teile (Partikel Nr. 21) des Grammäquivalentes gleich sind. Ebenso läßt sich unter anderen am Partikel Nr. 12 konstatieren, daß auch die aufgefangenen Elektrizitätsmengen keine Multipla von $290 \cdot 10^{13}$ e. st. E. darstellen; so ist hier $Ne_3 - Ne_2$ gleich $743 \cdot 10^{13}$ e. st. E., ein Wert, der genau zwischen dem Doppelten und dem Dreifachen des Grammäquivalentes liegt. Alle diese Tatsachen widerlegen die früheren und neuesten Behauptungen Millikans (l. c. p. 750. 1916).

1) Für jedes dieser Partikel wurde die Konstanz der Fallgeschwindigkeit und damit die Konstanz von mg festgestellt (ausführlich in Wien. Akad. Ber.).

Tabelle III.

Nr. des Partikels	Gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$ e.st.E.	Engste Grenzen für		Einfachste Viel- fachheit	Eventuelle Elementar- ladung $e \cdot 10^{10}$ e.st.E.
		Steig- spannung	Fall- spannung in Volt		
38	48,30	51	49,9	22	} 2,2
	17,30	141,5	140,0	8	
	—	66,5	64,5	17	
40	5,60	169,0	167,0	12	} 0,46
	28,68	33,0	31,2	63	
	—	92,0	91,0	22	
	10,82	87,5	86,0	23	
42	5,94	362,0	361,0	6	} 1,0
	—	74,9	74,0	29	
	50,70	43,5	42,9	50	
44	12,48	24,0	23,5	25	} 0,5
	6,47	46,0	45,0	13	
	—	60,0	59,0	10	
45	23,24	95,5	94,0	27	} 0,85
	—	93,8	93,0	28	
	29,03	76,5	75,5	34	

Partikel hintereinander trug, ergibt sich dabei zu $2,2 \cdot 10^{-10}$ e. st. E.; es stellt nur mehr die Hälfte der Ladung des hypothetischen Elektrons dar. Den beiden Ladungen des Partikels Nr. 44, die sich dem ersten Anschein nach wie 2:1 verhalten, gehören als einfachste Verhältniszahlen 25:13 zu, welchen eine obere Grenze des Elementarquantums $\varepsilon = 0,5 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. entspricht.

Aus solchen Beispielen folgt, daß bei Anwendung der Einengungsmethode, eines Verfahrens, das die objektive Möglichkeit bietet, die eventuelle Zusammensetzung der Ladungen aus elementaren Quanten zu erkennen, auch den Ladungen größerer Ölkugeln Vielfachheiten (Zusammensetzungszahlen aus eventuellen elementaren Quanten) zugeschrieben werden müssen, welche für das noch zulässige größte gemeinschaftliche Maß der Ladungen als obere Grenze des Elementarquantums immer bedeutend kleinere Werte als das von der Theorie postulierte Quant ergeben.

2. Es ergibt sich ferner, daß die an verschiedenen Partikeln objektiv bestimmten Quanten ε untereinander verschieden sind.

Damit ist festgestellt, daß eine Atomistik der Elektrizität mit einem Quant der Größenordnung 10^{-10} e. st. E. schon nach den Versuchen an Öltröpfchen nicht denkbar ist. Auch diese Versuche führen vielmehr zu der Erkenntnis, daß ein eventuelles elementares Quant der Elektrizität nur in viel kleinerer Größenordnung als man vermutete, liegen könnte.

§ 5. Zusammenfassung.

In den Methoden, die sich in letzten Jahren zur direkten Bestimmung des elektrischen Elementarquantums entwickelt haben, wurde die Frage nach der Vielfachheit der gemessenen Ladungen, d. h. nach deren eventueller Zusammensetzung aus elementaren Quanten auf verschiedene Weise behandelt. Einerseits versuchte man nach Millikan die an Flüssigkeitströpfchen (Öl) gemessenen größeren Ladungen als Multipla der theoretischen Elementarladung $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. darzustellen, anderseits stellten sich Ehrenhaft und andere Autoren, welche die Unterschreitungen von $4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. nachgewiesen haben, die Frage, ob die Atomistik der Elektrizität — falls sie existieren sollte — konstatierbar ist. Von diesem Standpunkte aus wurde von Ehrenhaft und Konstantinowsky ein kritisches Verfahren entwickelt, welches sich auch zahlentheoretisch begründen läßt und welches die Möglichkeit bietet, obige Frage zu beantworten.

Das Verfahren, die sogenannte Einengungsmethode, beruht auf der einfachen Auswägung der elektrisch geladenen Partikel im elektrostatischen Felde in einem willkürlichen Einheitsmaße. Aus den engsten Auswägungsgrenzen, die durch jene Spannungen gegeben sind, bei welchen die Fall- bzw. Steigbewegung der Partikel eintritt, ergeben sich experimentell die eventuellen Vielfachheiten der von den Partikeln getragenen Ladungen.

Aus der Möglichkeit der Anwendung der Methode auf dem Gebiete der Elektrizität folgt keineswegs die *Notwendigkeit* einer atomistischen Struktur der Elektrizität, denn die Methode gestattet *immer* für die Ladungen desselben Partikels ein größtes, gemeinschaftliches Maß zu bestimmen und daher jede Ladung, wenn sie auch nicht atomistisch aufgebaut ist, als Multiplum einer kleineren darzustellen. Auf die reale Existenz der Atomistik kann man vielmehr bei Anwendung

dieses Verfahrens nur dann mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, wenn sich für alle an verschiedenen Partikeln gemessenen Ladungen immer *dasselbe* gemeinschaftliche Maß ergibt.

So müßte also die Einengungsmethode die von der Theorie postulierte Atomistik der Elektrizität in der Größenordnung 10^{-10} e. st. E. genau konstatieren lassen.

Es war demnach die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, große Ölpartikel mehrmals umzuladen, für jede der aufgefangenen Ladungen die Steigzeiten im elektrischen Felde und die Einengungsgrenzen zu bestimmen, wodurch es ermöglicht wird, für jede Ladung ihre absolute Größe und eine von jeder Willkür freie Vielfachheit für deren Zusammensetzung anzugeben.

Aus diesen Experimenten ergeben sich folgende Resultate:

1. Die an Öltröpfchen gemessenen Ladungen, sowie die aus der ionisierten Luft von denselben aufgefangenen Elektrizitätsmengen sind entweder kleiner als diejenige des theoretischen Elementarquantums $4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. oder weichen von den vielfachen desselben ab; es sind alle Werte der Ladungen vorhanden, so daß auf die Existenz irgendwelcher bevorzugter Ladungen nicht geschlossen werden kann.

2. Die objektive Bestimmung der Vielfachheiten nach der Einengungsmethode ergibt für das größte gemeinschaftliche Maß der größeren Ladungen Werte, welche das $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. erheblich unterschreiten. Auf diesem objektiven Wege gelangt man also auch bei großen, an Ölpartikeln gemessenen Ladungen zu denselben Resultaten, die an Metallpartikeln längst festgestellt worden sind, d. h. zu den Unterschreitungen des theoretischen Elementarquantums.

3. Die Einengungsmethode ergibt für die Ladungen der Ölpartikel kein gleiches gemeinschaftliches Maß, was im Falle der Atomistik in der Größenordnung 10^{-10} e. st. E. bei der Präzision der Methode zutreffen müßte; eine Tatsache, welche darauf hinweist, daß das Atom der Elektrizität, falls es besteht, nur in einer Größenordnung liegen kann, die das von der Theorie postulierte Quantum erheblich unterschreitet.

Wien, I. physikalisches Institut, Juli 1917.

(Eingegangen 14. August 1917.)

3. Antwort an Herrn J. Stark; von L. Vegard.

In einem Aufsatz „Bemerkung zu der Mitteilung des Hrn. Vegard usw.“ in Nr. 5 der Ann. d. Phys. d. J. hat Hr. J. Stark eine Entgegnung auf die Prioritätsansprüche gegeben, die ich in einer kürzlich erschienenen Mitteilung „Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen“¹⁾ Hrn. Stark gegenüber geltend gemacht habe.

Dies veranlaßt mich nochmals auf die Frage zurückzukommen.

Meine Ansprüche beziehen sich auf die durch meine²⁾ und anderer³⁾ Versuche von mir zuerst erhaltenen zwei Resultate:

1. Das „ruhende Licht“ wird überwiegend vom gestoßenen Atom direkt ausgesandt, und nicht etwa indirekt durch sekundäre Kathodenstrahlen zur Emission gebracht.

2. Ein lichterregender Stoß verläuft ohne daß hierdurch dem gestoßenen Atom eine translatorische Energie erteilt wird, die selbst annähernd von der Größenordnung der Kanalstrahlenenergie ist.

Hr. Stark meint meine Prioritätsansprüche erstens streitig machen zu können durch Hinweis auf Äußerungen in einem Aufsatz von 1907.⁴⁾

In dieser Arbeit des Hrn. Stark finde ich ganz richtig, daß er die Frage nach dem Ursprung der ruhenden Intensität behandelt hat. Ich will auch gleich bemerken, daß ich natür-

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 52. p. 72. 1917.

2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39. p. 111. 1912; 40. p. 711. 1913 u. 41. p. 625. 1913.

3) Ch. Füchtbauer, Physik. Zeitschr. 7. p. 153, 748. 1906. G. Fulcher, Astroph. Journ. 34. p. 388. 1911; Physik. Zeitschr. 13. p. 224, 1137. 1912.

4) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 397. 1907.

lich keineswegs den Anspruch erhebe der erste gewesen zu sein der diese Frage behandelt hat.

Wenn dagegen Hr. Stark meint, durch seine früheren Erörterungen über diese Frage seine Priorität betreffs der beiden erwähnten Gesetze gesichert zu haben, so kann ich damit nicht einverstanden sein.

In dem Aufsatz von 1907 hat Hr. Stark erwähnt, daß die ruhende Intensität primär den Stoß des Kanalstrahls und die hierdurch hervorgerufene Ionisation entsteht. *Er vertritt jedoch die Ansicht, daß die ruhende Intensität durch die durch den Stoß erzeugten sekundären Kathodenstrahlen entstehe.* Auch in einer späteren Arbeit¹⁾ hat er dieselbe Auffassung geäußert. In § 7 dieser Abhandlung behandelt er: „Erregung von ruhender Intensität der Serienlinien durch Kathodenstrahlen“.

Es zeigt sich also, daß Hr. Stark vor dem Erscheinen meiner Arbeit eine Auffassung der Frage vertreten hat, die zu den von mir nachgewiesenen richtigen Ansichten in ausgesprochenem Widerspruch steht.

Es wäre gewiß an dem Platze gewesen, daß ich in meiner Arbeit von 1913²⁾, wo die beiden Sätze aufgestellt und begründet worden sind, auf die von Hrn. Stark vertretenen Anschauungen aufmerksam gemacht hätte.

Hr. Stark hat es auch nicht für ausreichend gehalten, seine Prioritätsansprüche durch Hinweis auf früher veröffentlichte Arbeiten zu begründen; er sucht weiter zu zeigen, daß die von mir angegebenen Beweise der beiden Gesetze mangelhaft sind.

Darin kann ich ihm aber nicht recht geben; denn den beiden Gesetzen sind von mir eine solche Begründung gegeben, daß es mir nicht möglich erscheint, daß ein Physiker, der mit der Beweiskraft der angeführten Tatsachen vertraut ist, an der Richtigkeit der von mir aufgestellten Gesetze zweifeln kann. Hr. Stark meint, daß die von ihm herangezogenen Tatsachen an Beweiskraft den meinigen überlegen sind. Die Beurteilung dieser Behauptung muß den Fachgenossen überlassen werden. Die meinigen sind jedenfalls *hinreichend* für den Zweck.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 913. 1907.

2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 625. 1913.

Die Einwände von Hrn. Stark beziehen sich vornehmlich auf meinen Nachweis des ersten Gesetzes; ich will daher meine Beweise dieses Gesetzes erst kurz erwähnen.

Ich habe zwei voneinander gänzlich unabhängige Beweise geliefert.

Der erste geht darauf hinaus zu zeigen, daß die Annahme von sekundären Kathodenstrahlen mit den Gesetzen für ihre Bildung zusammengehalten¹⁾ die von mir für die Variationen der ruhenden Intensität gefundenen Gesetze²⁾ nicht erklären kann.

Der zweite Beweis gründet sich auf die Eigenschaften der Spektren, und es ist dieser, welcher vom Einwande des Hrn. Stark getroffen wird.

Mein Raisonement ist ganz einfach wie folgt:

Wenn das ruhende Licht von sekundären Kathodenstrahlen hervorgerufen wäre, so müßte das ruhende Spektrum dieselbe typische Struktur wie das von langsamen Kathodenstrahlen erzeugte haben, wenn diese letzteren unter einigermaßen denselben Druckverhältnissen wie den im Entladungsraum vorhandenen in das betrachtete Gas eindringen. Die notwendige Bedingung dafür, daß dieser Versuch imstande sein soll die Frage zu entscheiden, ist die, daß das Spektrum mit den verschiedenen Bildungsbedingungen typische Variationen erleidet. Aus diesem Grunde habe ich eben gewählt den Stickstoff zu erwähnen; aber auch der Wasserstoff zeigt derartige Variationen, daß auch für dieses Gas der Beweis auf dieselbe Weise geführt werden kann. Hr. Stark findet dagegen in der Variabilität des Stickstoffspektrums den wesentlichen Einwand gegen meinen Beweis; hierin kann ich ihm aber nicht folgen. Es sind eben die typischen Variationen des Spektrums, welche den Beweis ermöglichen. Nun ist es zwar so, daß das Stickstoffspektrum mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen variiert, doch in einer solchen Weise, daß bei abnehmender Geschwindigkeit eine stets stärkere Entwicklung der positiven Bande eintritt, so daß bei kleinen Geschwindigkeiten, der Größenordnung derjenigen der sekundären Kathodenstrahlen entsprechend, die Bandenspektren und besonders die positiven

1) Ch. Fuchtbauer, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 153, 748. 1906.

2) L. Vegard, *Ann. d. Phys.* 39. 40. 41.

Bande völlig dominierend werden. Vergleichen wir nun mit dem Kanalstrahlenspektrum, so finden wir, daß das ruhende Spektrum einen ganz verschiedenen Charakter besitzt, und daß die Verschiedenheit vom Kathodenstrahlenspektrum eben bei kleinen Geschwindigkeiten am meisten ausgeprägt wird. Die positiven Bande im Kanalstrahlenspektrum sind gänzlich zurückgetreten, und anstatt dieser zeigt das Spektrum eine Reihe starker Linien. Ein Blick auf die zwei Spektren macht es klar, daß sie nicht auf dieselbe Weise hervorgerufen sein können.

Als einen zweiten und letzten Einwand führt Hr. Stark an: „Überdies bezogen sich die erwähnten Beobachtungen auf Bandenlinien ohne Kanalstrahlen-Dopplereffekt, nicht auf Serienlinien mit Dopplereffekt, und die Frage galt dem Ursprung der ruhenden Serienlinien“. Diese Bemerkung scheint mir aus mehreren Gründen als gänzlich unverständlich von seitens des Hrn. Stark.

Erstens kann darin kein Einwand gegen meinen Beweis erblickt werden. Denn wäre eine „ruhende Linie“ mit Dopplereffekt durch sekundäre Kathodenstrahlen erzeugt, so müßte das ruhende Spektrum ja auch diejenigen Linien und Banden zeigen, welche für Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen typisch sind.

Zweitens sind seine Anführungen nicht korrekt. Meine Beobachtungen sind nicht allein auf Bandenlinien ohne Dopplereffekt bezogen. Ich habe über die bewegte Intensität sowohl ohne als auch mit Dopplereffekt Messungen ausgeführt, und gelangte zu folgendem Ergebnis¹⁾: „Das ruhende Spektrum bildet etwas ganzes, etwas einheitliches, das für die Anregung des Gases mit einem gewissen Kanalstrahlentypus charakteristisch ist“ oder das ganze ruhende Spektrum stammt hauptsächlich von demselben Erregungsprozeß. — Hr. Stark hat offenbar auch dieses Ergebnis übersehen, wenn er später in seiner Antwort zu mir²⁾ sich selbst das Verdienst beilegt, dieses Verhältnis im Jahre 1916 nachgewiesen zu haben.

Was nun endlich den zweiten Satz betrifft, daß beim lichterregenden Stoß das gestoßene Atom nicht in merkliche

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 629, 637, 640. 1913.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 197, 744. 1916.

Bewegung versetzt wird, so hat Hr. Stark hier die Berechtigung meines Prioritätsanspruches folgendermaßen zu bestreiten gesucht:

Der Beweis des zweiten Satzes beruht zum Teil auf die Gültigkeit des ersten; da ich aber nach der Behauptung Hrn. Starks den ersten nicht nachgewiesen habe, wird der Prioritätsanspruch auf den zweiten hinfällig.

Da ich aber im vorhergehenden gezeigt habe, daß die erste Annahme, das Licht werde vom gestoßenen Atom emittiert, wohl begründet ist, fällt hiermit der diesbezügliche Einwand des Hrn. Stark fort.

Ich meine durch die vorhergehenden Erläuterungen nachgewiesen zu haben, daß die von mir in den *Ann. d. Phys.* **52**, p. 72, 1917 erhobenen Prioritätsansprüche völlig berechtigt sind. Gleichwohl bleibt es natürlich von bedeutendem Interesse, daß Hr. Stark später auf anderem Wege die Richtigkeit meiner Ergebnisse hat bestätigen können.

(Eingegangen 11. September 1917.)

**4. Das Magneton
als Funktion der Planckschen Konstante;
von Th. Wereide.**

Bezüglich der in Ann. d. Phys. 52 (1917) abgeleiteten Relation zwischen Magneton und Planckscher Konstante möchte ich das folgende betonen.

Die Relation gründet sich *nicht* auf die numerische Ausrechnung, welche für die Nullpunktsbahn des Elektrons sehr nahe 5 Magnetonen gibt. Nach dieser Ausrechnung kann man nämlich nur behaupten, daß die aufgestellte Relation *angenähert* richtig ist, und man ist zu einer *exakten* Verbindung der zwei physikalischen Größen nicht gelangt.

Das *primäre* in meinem Aufsatz ist die *Deduktion* einer Relationsformel, wo es *a priori* verlangt wird, daß der Zahlenfaktor τ' *eine ganze Zahl sein soll*. Dann kommt als eine Bestätigung der Theorie die numerische Ausrechnung, welche aussagt, daß die unbekannte Zahl s ist.

Ich finde diese Bemerkung notwendig, weil die numerische Berechnung schon früher mehrmals vorgenommen ist. Z. B. ist sie schon im Jahre 1911¹⁾ von mehreren Physikern besprochen worden, später von Chalmers²⁾ und anderen, aber ohne daß man darauf aufmerksam geworden ist, daß eine Deduktion der Relation möglich ist. Eine solche Deduktion erhält man, wenn man den Magnetismus der (in den Bohrschen Bahnen sich bewegend) Elektronen mit dem Magnetismus der Magnetonentheorie (ganz oder teilweise) identifiziert.

Christiania, Physikalisches Institut der Universität,
27. August 1917.

1) Physik. Zeitschr. 12. p. 952. 1911.

2) Nature 19. p. 687. 1914.

(Eingegangen 5. September 1917.)

